MIKROCHEMIE

VEREINIGT MIT

MIKROCHIMICA ACTA

BEIRAT:

H. K. BARRENSCHEEN-WIEN · W. BÖTTGER-HANNOVER
H. V. A. BRISCOE-LONDON · F. EMICH-GRAZ · B. FLASCHENTRÄGER-ZÜRICH · A. FRANKE-WIEN · M. FURTER-ZÜRICH · E. GLEDITSCH-OSLO · J. HEYROVSKÝ-PRAG · O. HÖNIGSCHMID-MÜNCHEN · H. LIEB-GRAZ · J. LINDNER-INNSBRUCK · C. J. VAN NIEUWENBURG-DELFT
E. SPÄTH-WIEN · P. A. THIESSEN-BERLIN · P. WENGER-GENF
L. ZECHMEISTER-PÉCS

SCHRIFTLEITUNG:

A. A. BENEDETTI-PICHLER
NEW YORK

W. F. EHRET
NEW YORK

J. W. MATTHEWS
LONDON

F. HECHT
WIEN

BAND XXVI, VIERTES HEFT
MIT 12 TEXTABBILDUNGEN
(ABGESCHLOSSEN AM 14. APRIL 1939)

WIEN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1939

Mikrochemie

Die Zeitschrift

„Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta"

erscheint zwanglos in Heften, die in kurzer Folge zur Ausgabe gelangen. Je 3—4 Hefte bilden einen Band. Der Preis des Bandes beträgt RM 40.—.

In der Regel können Originalarbeiten nur Aufnahme finden, wenn sie nicht mehr als einen Druckbogen umfassen. Sie werden mit dem Datum des Eingangs versehen und der Reihe nach veröffentlicht, sofern die Verfasser die Korrekturen rechtzeitig erledigen. Abhandlungen polemischen Inhaltes werden nur dann zugelassen, wenn sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten. Die Entscheidung über die Aufnahme steht allein der Schriftleitung zu.

Manuskripte sind zu senden an die

Schriftleitung der „Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta"
Wien I, Schottengasse 4

bezw. aus **Großbritannien** und den **Dominien** an

Frau Dr. J. W. Matthews, "Ester", Fetcham/Leatherhead, England;

aus den **Vereinigten Staaten von Nordamerika** an

Editors of Mikrochemie, Chemistry Department, New York University, Washington Square, New York, N. Y./USA.

Beiträge werden in deutscher, englischer, französischer oder italienischer Sprache angenommen. Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

Die Verfasser erhalten eine *Fahnenkorrektur*; Revisionen können grundsätzlich nicht geliefert werden. Bei Beiträgen von in weit entfernten oder überseeischen Ländern wohnenden Mitarbeitern werden die Korrekturen dieser Beiträge im Interesse eines beschleunigten Erscheinens von der Schriftleitung gelesen. Wird jedoch die Übersendung von Fahnenabzügen zur Korrektur gewünscht, so muß die sich daraus ergebende spätere Veröffentlichung von dem Verfasser in Kauf genommen werden.

Die Verfasser erhalten für ihre Arbeit einen Unkostenersatz von RM 20.— für den Druckbogen, im Höchstfalle RM 30.— für eine Arbeit, und 75 unentgeltliche Sonderdrucke.

Im Interesse der unbedingt gebotenen Sparsamkeit wollen die Herren Verfasser auf knappste Fassung ihrer Arbeiten und Beschränkung des Abbildungsmaterials auf das unbedingt erforderliche Maß bedacht sein.

Verlag von Julius Springer in Wien I

XXVI. Band — Inhaltsverzeichnis — 4. Heft

Seite

Claudatus, I. Die Mikrobestimmung des Polypeptidstickstoffs in biologischen Flüssigkeiten unter Anwendung einer automatischen Kontrolle 305

Claudatus, I. et **A. Gheorghiu.** Nouvelle microméthode pour le dosage des acides gras du sang après oxydation sulfo-iodique 311

Jurány, H. Mikronachweis der Salicylsäure als Silbersalicylat 314

Malowan, L. S. Determination of Zinc and Copper with Morpholine ... 319

Dworzak, R. und **H. Ballczo.** Kritische Überprüfung der Kaliumbestimmung mit Dipikrylaminmagnesium. Die Mikro-Kaliumbestimmung und eine Kalium-Natrium-Trennung 322

Diemair, W. und **H. Fox.** Erfahrungen über die Bestimmung kleiner Arsenmengen 343

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Aus dem Laboratorium für medizinische und biologische Chemie
der medizinischen Fakultät, Universität Jassy, Rumänien.
Vorstand: Prof. Dr. *T. V. Troteanu.*

Die Mikrobestimmung des Polypeptidstickstoffs in biologischen Flüssigkeiten unter Anwendung einer automatischen Kontrolle.

Von

I. Claudatus.

(Eingelangt am 11. November 1938.)

E. Wolff[1] und *A. Hahn*[2] beschreiben Bestimmungsmethoden des Polypeptidstickstoffs; beide Autoren gehen nach folgenden Gesichtspunkten vor: sie behandeln ihr Analysenprodukt mit zwei verschiedenen, eiweißfällenden Reagenzien, von denen das eine Polypeptide fällt, das andere hingegen Polypeptide *nicht* fällt. Nun wird in den so erhaltenen Filtraten (Filtrat A nach der Behandlung mit dem polypeptidfällenden Reagens bzw. Filtrat B nach der Behandlung mit dem polypeptid-*nicht*-fällenden Reagens) die Bestimmung des Stickstoffs vorgenommen und der Wert für den erhaltenen Polypeptidstickstoff aus der Differenz der Stickstoffwerte errechnet.

Als eiweißfällende Reagenzien, die Polypeptide *nicht* fällen, kommen Trichloressigsäure, Metaphosphorsäure, kolloidales Eisenhydroxyd usw. in Frage, während als Eiweißfällungsmittel, die Polypeptide fällen, Wolframsäure, Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure usw. angewendet werden können.

Die Stickstoffbestimmung in den Filtraten wird nach erfolgter Kjeldahlisierung entweder auf kolorimetrischem Wege mittels *Neßler*schem Reagens oder durch acidimetrische Mikrobestimmung des Ammoniaks ausgeführt.

P. Cristol[3] erachtet die acidimetrische Mikrobestimmung des Stickstoffs als der kolorimetrischen Methode für „unbegrenzt überlegen". Hingegen kommt *A. Boivin*[4] nach kritischer Untersuchung der titrimetrischen

[1] *E. Wolff,* Ann. Méd. **10**, 185 (1921); **15**, 387 (1924).
[2] *A. Hahn,* Berl. Klin. Wschr. **58**, 802 (1921); Biochem. Z. **121**, 262 (1921).
[3] *P. Cristol,* Bull. Soc. Chim. biol. **11**, 92 (1929).
[4] *A. Boivin,* Bull. Soc. Chim. biol. **11**, 1344 (1929).

Mikrobestimmung des Stickstoffs zu dem Schluß, „daß die verschiedenen Arbeitsweisen zu sehr ungleichwertigen Ergebnissen führen".

In einer früheren Arbeit[1] habe ich gezeigt, daß die Unsicherheit, die im Augenblick noch der acidimetrischen Mikrobestimmung des Stickstoffs nach der Zersetzung anhaftet, hauptsächlich dadurch zustande kommt, daß die Bestimmung in Gegenwart der Kohlensäure der Luft und mit kohlensäurehaltigen Reagenzien vorgenommen wird.

Um den Einfluß der Kohlensäure der Luft auszuschalten, empfiehlt *F. Pregl*,[2] die zu titrierende Lösung vor der Neutralisation zum Sieden zu erhitzen; da es sich aber bei der Mikrobestimmung der Ammonsalze um sehr verdünnte Lösungen handelt und die Hydrolyse der Ammonsalze beim Siedepunkt sehr beträchtlich ist, so wird im Laufe des Erwärmens ein Teil des Ammoniaks verflüchtigt.

In dieser Weise erklärt man die Erscheinung, daß eine $^1/_{100}$ n-Lösung von Ammoniak, die gegen Methylrot neutralisiert wurde und nun eine Minute zum Sieden erhitzt wird, wieder sauer reagiert und daß man nach neuerlicher Neutralisation Verluste bis zu 6% Ammoniak verzeichnen kann.

Führt man die Ammoniakbestimmung in einer Versuchsanordnung durch, die es ermöglicht, unter vollkommenem Ausschluß der Kohlensäure der Luft und mit kohlensäurefreien Reagenzien zu arbeiten, so ist es nicht notwendig, die zu titrierenden Lösungen zum Sieden zu erhitzen. Diese Beobachtungen haben zu der Ausarbeitung meiner Methode für die Mikrobestimmung des Stickstoffs geführt; sie erlaubt außerdem eine automatische Kontrolle für das vollständige Übertreiben des entstandenen Ammoniaks, so daß jegliche Fehlermöglichkeit vermieden wird.

Verschiedene Anwendungen meiner Methode mit automatischer Kontrolle wurden von *A. Claudatus*,[3] *M. Botezatu*[4] und *Gh. Ghimicescu*[5] vorgenommen.

Durch ihre Exaktheit und ihre Empfindlichkeit entspricht diese Methode vollkommen den Anforderungen an eine Bestimmungsmethode für Polypeptide, die große Genauigkeit erfordert, da der Polypeptidstickstoff nur einen Teil des zu bestimmenden *Nicht*-Proteinstickstoffs darstellt und sich daher ein Fehler der Bestimmung vervielfacht.

Die Bestimmung des Polypeptidstickstoffs mit automatischer Kontrolle in biologischen Flüssigkeiten.

Prinzip: Zwei Teile der zu untersuchenden Substanz werden enteiweißt: der eine mit Trichloressigsäure, der andere mit Wolf-

[1] *I. Claudatus*, Ann. Sci. Univ. Jassy [2] **23**, 265 (1937).
[2] *F. Pregl*, Die quantitative organische Mikroanalyse. Berlin 1923. S. 117.
[3] *A. Claudatus*, Dissertation (Thèse). Jassy 1934.
[4] *M. Botezatu*, Cong. nat. Bezières, 1934.
[5] *Gh. Ghimicescu*, Mikrochemie **23**, 233 (1937).

ramsäure. Die Filtrate werden nach der Methode von *Kjeldahl* zersetzt, dann wird mit einer kohlensäurefreien Mischung von Natriumhydroxyd-Bariumhydroxyd alkalisch gemacht und nach Erwärmen der Ammoniak in einem Luftstrom übergetrieben. Der Ammoniak wird in $^1/_{50}$ n-Säure aufgefangen und unter strengem Ausschluß des Kohlendioxyds der Luft mit Methylrot als Indikator mit $^1/_{100}$ n-Bariumhydroxydlösung zurücktitriert. Der Wert für den Polypeptidstickstoff ergibt sich aus der Differenz des Stickstoffwertes aus dem Trichlor. essigsäurefiltrat und dem Stickstoffwert aus dem Wolframsäurefiltrat-

Reagenzien: 1. 20%ige Trichloressigsäure.
2. 10%ige Natriumwolframatlösung.
3. $^2/_3$ n-Schwefelsäure.
4. Konz. Schwefelsäure „pro analysi" ($d = 1{,}84$).
5. Gesättigte Lösung von Natriumwolframat.
6. Alkalische Lösung von Natriumhydroxyd und Bariumhydroxyd.

   Man erhitzt eine Lösung von Natriumhydroxyd, dargestellt durch Verdünnen einer gesättigten Lösung von Natriumhydroxyd auf das Anderthalbfache und mit einem Überschuß von gepulvertem Bariumhydroxyd versetzt, zum Sieden. Nach dem Absitzen verwendet man die klare Lösung, die man in gut verschlossener Flasche aufbewahrt.

7. $^1/_{50}$ n-Salzsäure, mit Methylrot als Indikator eingestellt.
8. $^1/_{100}$ n-Bariumhydroxydlösung, die mit Methylrot als Indikator unter Ausschluß der Kohlensäure der Luft titriert worden ist.
9. Gesättigte alkoholische Lösung von Methylrot.
10. Mit konz. Schwefelsäure getränkter Bimsstein.
11. Natronkalk.

Apparaturen. 1. *Apparatur mit automatischer Kontrolle* (siehe Abb. 1). Die Apparatur besteht aus einem Kolben K aus einem widerstandsfähigen Glas (Jenaer- oder Pyrexglas), der mittels einer Kautschukmanschette — oder besser unmittelbar durch einen Schliff — mit einer Vorrichtung verbunden werden kann, die einen Trichter trägt, der mit einem Hahn R versehen und dessen Abflußrohr bis zum Boden des Kolbens K verlängert ist.

Dieses Rohr hat zwei seitliche Abzweigungen; die eine führt zu einem Zweiweghahn R_1, der seinerseits nach einer Richtung einen weiteren Anschluß hat, die zweite Abzweigung stellt die Verbindung mit der Titriervorrichtung T[1] her, und zwar mittels eines Gasverteilungsrohres D; dieses

[1] *H. Lieb* und *H. G. Krainick*, Mikrochemie **9**, 367 (1931).

Glasrohr trägt an seinem unteren Ende eine kreisrunde Glasplatte, die die eingeleitete Luft in kleine Bläschen verteilt. In das Titrationsgefäß T führt fernerhin durch einen luftdicht schließenden Kautschukstopfen ein mit einem Hahn R_2 versehenes Glasrohr, über das die Apparatur an die Pumpe angeschlossen werden kann. Durch denselben Kautschukstopfen führen noch die kapillaren Spitzen (vgl. das folgende) zweier automatischer Büretten hindurch.

Das Ausfließen der Lösungen aus den Büretten wird durch kleine Kautschukschläuche bewerkstelligt, welche die Büretten selbst mit den

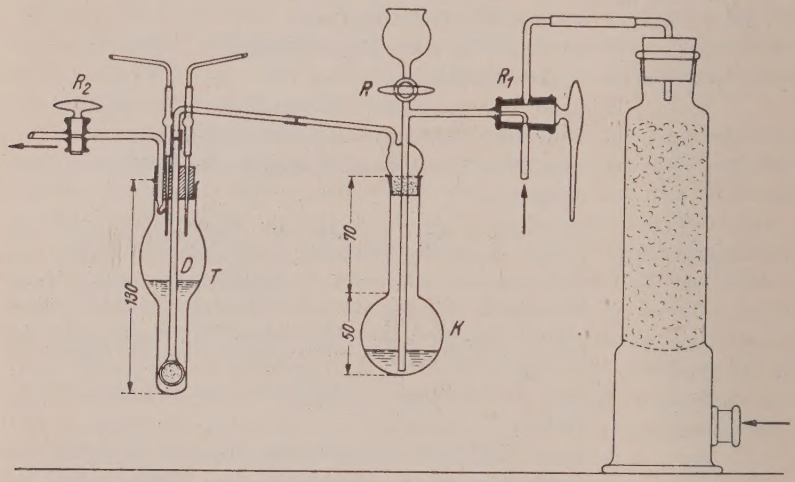

Abb. 1.

bezeichneten Kapillarröhrchen verbinden; in jeden Kautschukschlauch wird eine Glasperle gebracht.

2. *Zwei automatische Büretten* von 10 ccm Inhalt mit 0,02-ccm-Teilung, die mit Natronkalkröhrchen als Sicherheitsröhrchen versehen sind; die eine Bürette enthält $^1/_{50}$ n-Salzsäure, die zweite Bürette $^1/_{100}$ n-Bariumhydroxydlösung.

3. *Ein Absorptionsturm*, der zwei übereinanderliegende Schichten enthält; eine Schicht besteht aus Natronkalk, die zweite Schicht aus mit konzentrierter Schwefelsäure getränktem Bimsstein.

Ausführung: In zwei je 50 ccm fassende Erlenmeyerkolben werden 5 ccm Blut (Plasma, Serum oder eine andere biologische Flüssigkeit) eingetragen. In den einen Kolben bringt man nun unter ständigem Umschütteln 15 ccm Wasser und tropfenweise 5 ccm einer 20%igen Trichloressigsäurelösung. Zu dem Inhalt des zweiten Kolbens fügt man, ebenfalls unter ständigem Umschütteln, 10 ccm Wasser, 5 ccm einer 10%igen Lösung von Natriumwolframat und tropfenweise 5 ccm $^2/_3$ n-Schwefelsäure hinzu.

Hierauf filtriert man den Inhalt der beiden Kolben und bringt von jedem der beiden Filtrate je 5 ccm in einen Mikro-Kjeldahlkolben. Dann fügt man zu beiden Kolbeninhalten je 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure und gibt ferner je 3 Tropfen einer gesättigten Natriumwolframatlösung und einen Platintetraeder hinzu, um die Flüssigkeit in gleichmäßigem Sieden zu erhalten; nun wird über kleiner Flamme erhitzt, bis der Kolbeninhalt weiß gefärbt erscheint. Eine etwa auftretende Grünfärbung zeigt unvollständige Zersetzung an. Nach dem Abkühlen fügt man 5 ccm Wasser zu den Kolbeninhalten und bringt einen davon quantitativ in den Kolben K der Apparatur, indem man dreimal mit je 1 ccm Wasser nachwäscht; hierauf fügt man den Kolben K an die Apparatur (siehe Abb. 1). Nun gibt man 2 Tropfen Methylrot in das Titrationsgefäß T und läßt durch 1 Minute einen kohlensäurefreien Luftstrom durch die Apparatur streichen, indem man — bei angeschalteter Wasserstrahlpumpe — die Hähne R_1 und R_2 öffnet. Aus der Säurebürette läßt man 6 bis 8 ccm der $^1/_{50}$ n-Salzsäure in das Titrationsgefäß T fließen. Durch Öffnen des Hahnes R läßt man nun durch den Trichter etwa 8 ccm des Natriumhydroxyd-Bariumhydroxydreagens in den Kolben fließen und mäßigt den Luftstrom durch Drehen des Hahnes R_2. Der Kolben K wird jetzt über kleiner Flamme erhitzt, doch wird diese sofort entfernt, sobald der Kolbeninhalt zu sieden beginnt. Nun öffnet man den Hahn R_2 und läßt während 5 Minuten einen starken Luftstrom durch die Apparatur laufen, schließt hierauf den Hahn R_1, um Vakuum herzustellen, und öffnet ihn schließlich wieder, um einen sehr gemäßigten Luftstrom hindurchströmen zu lassen. Man titriert nun mit der $^1/_{100}$ n-Bariumhydroxydlösung bis zum Umschlag nach Orange; ein Tropfen im Überschuß gibt eine rein gelbe Färbung.

Die Kontrolle für die Bestimmung ist dadurch gegeben, daß, auch wenn nur Spuren von Ammoniak in der Apparatur verblieben wären, ein sofortiger Umschlag in Gelb eintreten würde. Dieselbe Bestimmungsweise wird auch auf das in dem anderen Mikro-Kjeldahlkolben befindliche zweite Filtrat angewandt.

Berechnung: Die Menge des Polypeptidstickstoffs wird aus folgender Beziehung errechnet:

$$mg\% \text{ ccm } N = 28\,(n_1 - n_2) - 14\,f\,.\,(n_3 - n_4);$$

n_1 = Anzahl der Kubikzentimeter $^1/_{50}$ n-Salzsäure, die bei der Bestimmung des Stickstoffs im Trichloressigsäurefiltrat angewendet wurde;

n_2 = Anzahl der Kubikzentimeter $^1/_{50}$ n-Salzsäure, die bei der Bestimmung des Stickstoffs im Wolframsäurefiltrat angewendet wurde,

n_3 = Anzahl der Kubikzentimeter $^1/_{100}$ n-Bariumhydroxydlösung, die bei der Bestimmung des Stickstoffs im Trichloressigsäurefiltrat angewendet wurde;

n_4 = Anzahl der Kubikzentimeter $^1/_{100}$ n-Bariumhydroxydlösung, die bei der Bestimmung des Stickstoffs im Wolframsäurefiltrat angewendet wurde;

f = Faktor der Bariumhydroxydlösung.

Belege für die Methode: Die folgende Tabelle gibt die erhaltenen Resultate wieder:

Tabelle.

Untersuchte Flüssigkeit	mg‰ ccm Nichtproteinstickstoff		mg‰ ccm N der Polypeptide
	Trichloressigsäurefiltrat	Wolframsäurefiltrat	
Blut A	312	283	29
„ A	314	286	28
Serum B	382	364	18
„ B	383	363	20
Plasma C	432	389	43
„ C	430	388	42
Cerebrospinalfl. A	130,2	114,1	16,1
„ A	130,6	114,1	16,5
„ B	161,3	148,7	12,6
„ B	161,0	148,5	12,5

Zusammenfassung.

Es wird eine Mikromethode für die Bestimmung des Polypeptidstickstoffs in biologischen Flüssigkeiten beschrieben. Die durch Enteiweißung mit verschiedenen Reagenzien anfallenden Filtrate werden kjeldahlisiert und der entstandene Ammoniak unter Ausschluß des Kohlendioxyds der Luft und unter Verwendung kohlendioxydfreier Reagenzien titriert.

Diese genaue und empfindliche Methode erlaubt die automatische Kontrolle der Bestimmung.

Summary.

A description is given of a micro method for the determination of polypeptide nitrogen in biological fluids. The ammonia formed by treatment of the de-albumenised filtrates by *Kjeldahl*'s process is titrated; reagents free from carbonates must be used, and precautions taken to exclude the carbon dioxide of the air.

This sensitive and accurate method permits automatic control of the determination.

Résumé.

On décrit une micro-méthode pour la détermination de l'azote des polypeptides dans des liquides biologiques. Les filtrats, obtenus après désalbumination avec des désalbuminants différents, sont kjeldahlisés et l'ammoniaque ainsi formé est titré à l'abri du bioxyde de carbone de l'air en employant des solutions décarbonatées.

Cette méthode, précise et sensible, permet le contrôle automatique du dosage.

Laboratoire de Chimie Médicale et Biologique de la Faculté de Médecine de Jassy, Roumanie. Directeur: Prof. *T. V. Troteanu.*

Nouvelle microméthode pour le dosage des acides gras du sang après oxydation sulfo-iodique.

Par

I. Claudatus et A. Gheorghiu.

(Eingelangt am 11. November 1938.)

W. *Bloor*[1] oxyde les lipoïdes isolés du sang avec l'acide argento-chromo-sulfurique; ce réactif présente entre autres le désavantage d'une autoréduction importante et variable ainsi qu'on est obligé de faire un essai témoin avant tout dosage. Le mélange oxydant sulfo-iodique ne donne pas d'autoréduction employé sous de telles conditions que l'oxydation des acides gras isolés soit complète.

La méthode suivante, que nous avons élaborée, se sert pour l'oxydation du lipoïde du sang — après extraction semblable à celle de *Bloor* (l. c.) — de l'acide iodique, dissout en acide sulfurique concentré à 200° C en tube fermé. La valeur, ainsi obtenue, présente la somme des contenus en acides gras et en cholestérine. La quantité des acides gras de l'échantillon résulte de la différence de la valeur totale, dosée ci-dessus, diminuée de la valeur de la cholestérine, qu'on peut doser colorimétriquement après une méthode habituelle.

Le microdosage des acides gras du sang.

Principe. On extrait les lipoïdes totaux du sang avec un mélange d'alcool-éther. Après saponification et extraction du résidu acidulé avec de l'éther de pétrole, on évapore à sec; le résidu, chauffé en tube fermé avec de l'acide sulfurique et du biiodate de potassium, est oxydé en présence du tungstate de soude à 200° C. Après dilution avec de l'eau, on distille l'iode séparé, qu'on titre avec du thiosulfate n/25.

Réactifs. 1° Alcool-éther. On mélange 3 p. d'alcool 95% et 1 p. d'éther — tous les deux redistillés.

2° Éthylate de soude: 2—3 gr. de sodium métallique sont dissous dans 100 cm³ d'alcool absolu, en évitant l'échauffement. On conserve la

[1] *W. Bloor,* J. of biol. Chem. **77**, 53 (1928).

solution à l'obscurité, au froid. Un réactif fortement coloré n'est plus utilisable.

3° Acide sulfurique dilué: 1 p. d'acide sulfurique concentré + 3 p. d'eau.

4° Éther de pétrole redistillé.

5° Sulfate de soude anhydre.

6° Acide sulfurique concentré ($d = 1{,}84$).

7° Tungstate de soude en solution saturée.

8° Biiodate de potassium pulvérisé.

9° Solution d'amidon soluble 1%.

10° Thiosulfate de soude n/25.

11° Iodure de potassium 5%.

Appareils. 1° Appareil à distillation avec un ballon de 200 cm³ capacité fixé par rodage à un réfrigérant descendant.

2° Tubes à boule. Sur des tubes de verre de 15 cm. et 1 cm. de diamètre, on souffle une boule d'environ 5 cm³.

3° Burette automatique pour le thiosulfate.

Dosage. On mésure 0,5 cm³ de plasma, goutte à goutte et en agitant continuellement, dans un ballon jaugé de 10 cm³, contenant 7 cm³ d'alcool-éther (n° 1). Le ballon est plongé alors dans un bain-marie bouillant et agité continuellement jusqu'à ce que le contenu commence à bouillir. Dès ce moment on laisse le ballon encore quelques secondes dans le bain-marie; puis on refroidit, on complète au trait avec de l'alcool-éther et on filtre sur du papier dégraissé.

5 cm³ du filtrat sont portés dans un Erlenmeyer de 25 cm³ capacité; on ajoute 0,5 cm³ d'éthylate de soude (n° 2) et on chauffe au bain-marie jusqu'à la disparition de l'odeur de l'alcool. Les dernières traces de l'alcool sont éliminées par un courant d'air. Puis on ajoute 0,25 cm³ d'acide sulfurique dilué (n° 3) au résidu visqueux. On chauffe pendant une minute au bain-marie, ajoute 2,5 cm³ d'éther de pétrole (n° 4) et laisse bouillir légèrement pendant 2—3 minutes, en agitant continuellement. On décante alors l'éther dans un ballon jaugé de 10 cm³; on repète l'extraction chaque fois avec 10 cm³ de pétrole, jusqu'à ce que le ballon jaugé soit presque clair. On refroidit et on complète au trait avec de l'éther de pétrol.

5 cm³ de la solution étherique sont évaporés à sec dans une capsule de porcelaine après avoir ajouté 0,2 gr. de sulfate de soude (n° 5). On introduit quantitativement le résidu dans un tube à boule au moyen d'une spatule, en «lavant» avec 3 cm³ d'acide sulfurique concentré (n° 6). On ajoute dans le tube environ 0,2 gr. de biiodate (n° 8) avec une mésure (un petit tube *Pregl*) et une goutte de tungstate de sodium (n° 7).

On ferme le tube par fusion et on le chauffe pendant une demi-heure à 200° C dans une étuve.

Après refroidissement on ouvre le tube et on verse le contenu dans le ballon à distillation contenant 50 cm³ d'eau et un petit tube capillaire fermé à l'un bout (ou mieux un tétraèdre de platine). On lave le tube trois fois avec de l'eau. On adapte le ballon au dispositif de distillation, en humectant le rodage avec de l'eau distillée; on mesure 10 cm³ d'iodure de potassium à 5% (n° 11) dans un Erlenmeyer de 50 cm³ et on dispose de telle manière que l'extrémité du refrigerant plonge dans la solution d'iodure. On chauffe graduellement jusqu'à la distillation complète de l'iode et on titre l'iode recueilli avec du thiosulfate n/25 (n° 10), au moyen d'une burette automatique.

Calcul. L'expression suivante donne la valeur des acides gras totaux exprimés en grammes pour 100 cm³ de plasma:

Gr. acide oléique pour 100 cm³ plasma $= 0{,}435 \times n_t - c$.

n_t = no. cm³ thiosulfate n/25 utilisé.

c = valeur de la cholestérine pour 100 cm³ de plasma.

Contrôle de la méthode. Le tableau suivant montre les valeurs obtenues.

Tableau.

Nature du produit	Gr. acide oléique p. 100 cm³		Différence
	Trouvé	Calculé	
Plasma A	0,365	—	—
Plasma A	0,361	—	—
Plasma A + 0,4‰ ac. oléique	0,408	0,403	+ 0,05
Plasma A + 0,8‰ „ „	0,437	0,443	— 0,06
Plasma A + 1,0‰ „ „	0,460	0,463	— 0,03
Plasma A + 1,5‰ „ „	0,506	0,513	— 0,07

Résumé.

Les auteurs décrivent le dosage des acides gras extraits du sang, par oxydation en tube fermé à 200° C avec de l'acide iodique dissout dans l'acide sulfurique concentré.

Après dilution on distille l'iode séparé, qu'on titre avec du thiosulfate n/25.

Zusammenfassung.

Es wird über die Bestimmung der aus dem Blute isolierten Fettsäuren berichtet. Die Oxydation erfolgt im geschlossenen Rohr bei 200° mit Hilfe von Jodsäure, die in konzentrierter Schwefelsäure gelöst ist.

Nach Verdünnen mit Wasser destilliert man das ausgeschiedene Jod ab und titriert es mit $^1/_{25}$ n-Thiosulfatlösung.

Summary.

An account is given of the determination of fatty acids isolated from blood. The oxidation is effected by means of potassium iodate dissolved in concentrated sulphuric acid, in a sealed tube at 200°.

After dilution with water the liberated iodine is distilled off, and titrated with 0,04 *N*-thiosulphate solution.

Aus dem Chemischen Staatslaboratorium, Bremen.
Direktor: Dr. Ing. *H. Drawe.*

Mikronachweis der Salicylsäure als Silbersalicylat.

Von

H. Jurány.

(Eingelangt am 11. November 1938.)

Für den Nachweis der Salicylsäure, der des öfteren in der Lebensmittelchemie, vor allem bei der Untersuchung von Obst-, Fleisch- und Fischdauerwaren, in Frage kommt, sind zahlreiche Isolierungsverfahren ausgearbeitet worden. Ihnen allen ist gemeinsam, daß die Salicylsäure schließlich in einer Endausschüttelung mit Äther, Petroläther oder Chloroform durch die bekannte Farbreaktion mit $FeCl_3$ oder andere Farbreaktionen (*Jorissen, Millon)* identifiziert wird. Die meistverwendete ist die durch $FeCl_3$ hervorgerufene Violettfärbung, die allgemein als empfindliche und für Salicylsäure spezifische Farbreaktion anerkannt ist. Als Empfindlichkeitsgrenze dieser Reaktion geben *Th. v. Fellenberg* und *St. Krauze*[1] 0,005 bis 0,01 mg an. Für mikrochemische Zwecke ist diese Empfindlichkeit zu gering, zumal auch bei Vorliegen sehr geringer Substanzmengen die zur Reaktion gelangende minimale Menge der Salicylsäure eine nur sehr blasse und nicht in allen Fällen eindeutige Färbung hervorruft.

Ein in unserem Laboratorium sich darbietender Sonderfall, bei dem es sich um den Nachweis von sehr geringen Mengen Salicylsäure in einer Fischkonserve handelte, veranlaßte mich, nach einer Mikroreaktion in Form einer eindeutigen Kristallfällung zu suchen. Als solche fand ich das Silbersalz der Salicylsäure wegen seiner charakteristischen Kristallform und des ihm eigentümlichen kristalloptischen Verhaltens sehr geeignet.

Bei der Betrachtung des — entsprechend der unten angegebenen Ausführung — durch Einwirkung von Silbernitrat auf Alkalisalicylat erhaltenen Niederschlages unter dem Mikroskop beobachtet man, daß dieser aus schräg abgeschnittenen farblosen Prismen besteht, die zwischen

[1] *Th. v. Fellenberg* und *St. Krauze*, Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. **23**, 111 (1932), durch Ref. aus: Z. analyt. Chem. **92**, 139 (1933).

gekreuzten Nikols sehr lebhafte Polarisationsfarben und schiefe Auslöschung zeigen. Unter den Silbersalzen der bekannteren organischen Säuren kommt eine ähnliche Kristallform mit schiefer Auslöschung nur noch beim Silbertartrat vor, von dem sich das Silbersalicylat jedoch durch seine Kristall- und Auslöschungswinkel deutlich unterscheidet.[1]

Zum Studium der Kristallform und der optischen Eigenschaften wurde der durch Fällung einer Natriumsalicylatlösung mit Silbernitrat erhaltene Niederschlag aus kochendem Wasser umkristallisiert, wobei sich vorzüglich ausgebildete Kristalle von folgendem Aussehen bildeten:

Die beiden spiegelbildgleichen Formen *a* und *b* (s. Abb. 1) sind, wie man leicht beim Umwälzen der Kristalle beobachten kann, verschiedene Ansichten ein- und desselben Kristalles, dessen vier Längsseiten sie paarweise benachbart bilden. Bei beiden Formen wurde der spitze Winkel konstant zu 78° gemessen. Aufrechtstehende Kristalle zeigten gleichseitig-rhombischen Querschnitt mit den Winkeln von etwa 80° und 100° (*c* in Abb. 1). Kristalle, die gerade auf der Längskante lagen (*d* in Abb. 2), ließen erkennen, daß sie ein Prisma mit schiefen, parallelen Endflächen mit einer zu etwa 120° geschätzten Neigung gegen die Längsachse darstellten. Danach sind die Kristalle als monokline Prismen mit rhombischem Querschnitt anzusehen und dem monoklinen Kristallsystem zuzurechnen. ($a:b:c$; $\sphericalangle \alpha = \sphericalangle \gamma = R$; $\sphericalangle \beta > R$, 1 *SE*, 1 digyre *SA* [die kürzere der beiden Querschnittsdiagonalen = Orthoachse *b*]).

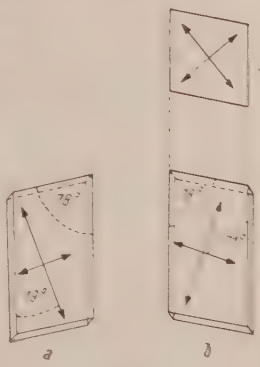

Abb. 1.

Dem entspricht auch das optische Verhalten zwischen gekreuzten Nikols: schiefe Auslöschung in Richtung der Längskante, symmetrische Auslöschung parallel den Querschnittsdiagonalen (*c* in Abb. 1). Der Auslöschungswinkel — unter Mitverwendung eines Gelbfilters (Lifa 2) gegen die Längskante gemessen — beträgt bei den in Lage *a* befindlichen: + 19°, bei den in Lage *b* befindlichen: + 71° (vgl. Abb. 1).

Bei Zuschaltung des Gipsplättchens Rot I. Ordnung erfolgt Umschlag der Polarisationsfarben in additivem Sinne, vereinzelt in subtraktivem. Sehr lebhafte Polarisationsfarben; bei gut ausgebildeten Kristallen ist das einzelne Individuum meist gleichmäßig einfarbig gefärbt.

Zur Feststellung, ob auch wirklich das zu vermutende Silbersalicylat vorlag, wurde der Silbergehalt ermittelt. Der für die Verbindung $C_7H_5O_3Ag$ berechnete Silbergehalt beträgt 43,9% Ag; gefunden wurden 44,1% Ag. Es lag also in der Tat die Verbindung $C_7H_5O_3Ag$ vor.

[1] Vgl. *F. Emich*, Lehrbuch der Mikrochemie. Berlin 1911. S. 144. — *K. Haushofer*, Mikroskopische Reaktionen. Braunschweig 1885. S. 87.

Bei der nachstehend beschriebenen Ausführung der Reaktion wird die aus dem Rückstand der ätherischen Endausschüttelung erhaltene freie Salicylsäure in das Ammonsalz übergeführt und dann mit Silbernitratlösung versetzt. Hierbei fallen gegebenenfalls vorhandene, ebenfalls ätherlösliche Benzoesäure, Zimtsäure und o-Phthalsäure gleichfalls als Silbersalze aus. Da diese unter Umständen stören können, seien ihre Silbersalze kurz beschrieben:

1. Silberbenzoat: Flache Leistchen mit schiefer Endkante, spitzer Winkel 40 bis 50°[1], oder beiderseitiger zaunlattenähnlicher Zuspitzung (bei schlechter Ausbildung spitze breite Nadeln). Zwischen gekreuzten Nikols mehr oder weniger starke Aufhellung mit grauem, weißem oder gelblichem Leuchten. *Gerade* Auslöschung. Kräftige Additionsfarben in der Längsrichtung (NO-SW-Lage blauviolett). Ist teilweise in Alkohol löslich.

2. Silbersalz der Zimtsäure: Undeutliche winzige Stachelkugeln und amorphe Flöckchen.

3. Silber-o-phthalat: Undeutliche Sphärite und amorphe Flöckchen, Häutchenbildung. Anscheinend geringe Neigung zur Kristallbildung.

Zimt- und Phthalsäure stören den beschriebenen Nachweis der Salicylsäure erheblich.

Ausführung der Reaktion.

Einige Stäubchen des durch Eindunsten der ätherischen Endausschüttelung gewonnenen Rückstandes werden auf einem Objektträger zunächst als Vorprobe zwischen gekreuzten Nikols betrachtet:

Salicylsäure bildet Nadeln, bei guter Ausbildung schräg abgeschnittene Prismen mit schiefer Auslöschung (etwa 45°), seltener mit gerader Auslöschung. Bei kleineren Kriställchen vorwiegend Subtraktionsfarben.

Benzoesäure: flache, breite, faserige oder zugespitzte Brettchen. Im parallel-polarisierten Licht geringe Aufhellung (grau, einige weiß oder gelblich), schwache *gerade* Auslöschung, deutliche Additionsfarben.

Man löst sodann die Substanz in möglichst wenig 10%igem Ammoniak und fügt einen großen Tropfen Wasser hinzu. Mit einer kleinen Platinöse wird nun vorsichtig eine geringe Menge einer 3%igen wäßrigen Lösung von Silbernitrat eingetragen. Zur Erzielung guter Kristalle ist es wichtig, daß dabei nicht ein weißer Niederschlag ausfällt (AgOH; nötigenfalls durch „Räuchern" über konzentriertem Ammoniak in Lösung zu bringen). Man überläßt die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung, beobachtet währenddessen mit gekreuzten Nikols bei etwa 50facher Vergrößerung und achtet, besonders am Rande des Tropfens, auf die farbigen Kriställchen (gestreckte Rhomben) des Silbersalicylats, deren Farben allmählich größtenteils in ein Weiß höherer Ordnung übergehen. Man kann

[1] Vgl. *K. Haushofer*, a. a. O., S. 72.

ohneweiters bis zum völligen Eintrocknen des Tropfens warten; etwaiges strahlig-flächig auskristallisiertes Silbernitrat läßt sich leicht mit einem Tropfen Alkohol herauslösen, wodurch sich ein ausgezeichnet klares Bild ergibt (Abb. 2). Bei 100- bis 200facher Vergrößerung lassen sich nunmehr leicht die Kristall- und Auslöschungswinkel messen (spitzer Winkel = 78°; Auslöschungswinkel: 19° bei den in Lage *a*, 71° bei den in Lage *b* befindlichen — vgl. Abb. 1). Durch das Vorhandensein von Kristallen mit den angegebenen Konstanten ist das Vorliegen von Salicylsäure nachgewiesen.

Die Größe der Kristalle ist sehr verschieden; sie schwankt zwischen 10 und 100 μ und ist von der angewandten Substanzmenge abhängig.

Als Erfassungsgrenze wurden 0,4 γ Salicylsäure ermittelt.

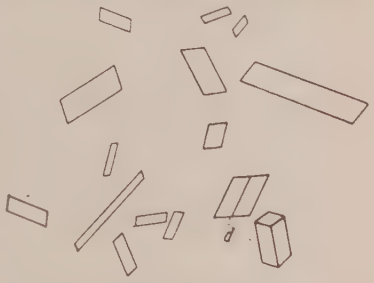

Abb. 2. Vergrößerung etwa 300fach.

Der Nachweis gelingt auch bei Mikrosublimaten, was den Vorteil bietet, daß die Salicylsäure unter Umständen von anderen störenden Stoffen getrennt werden kann. Beginn der Sublimation bei etwa 60°, Optimum bei 80 bis 120°.[1]

Ist Benzoesäure vorhanden, beobachtet man im parallel-polarisierten Licht hellgraue oder gelbliche lange Blättchen, bedeutend größer als die Kristalle des Silbersalicylats, mit zugespitzter Endfläche, auch zaunlattenartig oder faserig, mit *gerader* Auslöschung und kräftigen *Additionsfarben* in Richtung γ-längs. Zur endgültigen Identifizierung der Benzoesäure kann man mit einer neuen Probe die von *C. van Zijp*[2] angegebene Mikroreaktion mit Kupferacetat oder den Nachweis als Mercuribenzoat[3] anwenden. Die oben beschriebene Erkennung der Salicylsäure wird, falls die Menge der Benzoesäure nicht allzusehr überwiegt, durch letztere nicht gestört, da das Silberbenzoat durch Alkohol zum Teil entfernt werden kann, während das am Objektträger haftende Silbersalicylat ungelöst zurückbleibt.

Zimt- und Phthalsäure verhindern die Reaktion.

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode beschrieben, nach der die Salicylsäure über ihr Ammonsalz als Silbersalicylat in kleinsten Mengen nachgewiesen

[1] *R. Eder* und *W. Haas*, Mikrochemie, *Emich*-Festschrift, 81 (1930). — Vgl. auch *R. Fischer* und *F. Stauder*, Z. Unters. Lebensmittel **62**, 662 (1931).

[2] *C. van Zijp*, Pharmac. Weekbl. **67**, 189 (1931); durch Z. Unters. Lebensmittel **62**, 664 (1931).

[3] *R. Fischer* und *F. Stauder*, Mikrochemie **8**, 330 (1930); Z. analyt. Chem. **91**, 61 (1933).

werden kann. Es bilden sich dabei monokline Prismen in Form von Rhomboiden, die durch die Kristallwinkel, die schiefe Auslöschung und deren Beziehung zum Kristallumriß als Silbersalicylat identifiziert werden können. Erfassungsgrenze: 0,4 γ Salicylsäure. Ferner wird das unter Umständen ebenfalls bei der Reaktion auftretende Silbersalz der Benzoesäure und seine Unterscheidung von Silbersalicylat auf optischem Wege besprochen. Die Reaktion gelingt auch mit Mikrosublimaten.

Summary.

A method is described whereby minimal amounts of salicylic acid can be detected as silver salicylate, viâ the ammonium salt. Monoclinic prisms of the form of rhomboids are produced, which may be identified as silver salicylate from the crystal angles, the oblique extinction, and the relationship of these to the crystal outline. The limit of the method is 0,4 γ salicylic acid. The optical method for distinguishing between silver salicylate and silver benzoate, which is also formed in certain circumstances in the course of the reaction, is discussed. The reaction may be successfully applied to micro-sublimates.

Résumé.

On décrit une méthode, qui permet de déceler des plus petites quantités de l'acide salicylique comme salicylate d'argent en préparant d'abord le salicylate d'ammonium. Des prismes monoclines, en forme rhombique, se forment d'abord, qui peuvent être identifiés comme salicylate d'argent par l'angle du cristal (Kristallwinkel), l'extinction oblique (schiefe Auslöschung) et les relations de ceux aux contoures du cristal (Kristallumriß). Limite d'identification: 0,4 γ d'acide salicylique. Ensuite on discute aussi la différence entre le salicylate d'argent et le benzoate d'argent, qui se forme parfois au cours de la réaction, d'un mode optique. — La réaction peut être appliquée aussi à des micro-sublimés.

Department of Chemistry, National University, Panama, R. de P.

Determination of Zinc and Copper with Morpholine

By

L. S. Malowan

(Eingelangt am 25. November 1938.)

The quantitative determination of cations e. g. copper, zinc, aluminium, etc. in the form of oxide is possible by various methods, such as precipitation with carbonate or oxalate, when the precipitate has to be transformed into the oxide by ignition. A common procedure is to add alkali hydroxide or ammonia to precipitate the hydroxides, but these reagents are apt to form soluble complex salts of various kinds with the hydroxides. The quantitative precipitation generally needs much care; in particular, the reagents must be completely washed out before the ignition of the precipitate.

Among the various chemicals which have been produced lately on a scale such that they could be used cheaply as ordinary reagents of high purity, is the secondary base, morpholine,[1] a colorless mobile liquid of sharp ammoniacal odor. Morpholine, of the formula C_4H_9NO, is a cyclic amine and received its name due to the belief that this compound is constitutionally related to morphine, which, obviously, is not the case. Morpholine with a boiling point of 128,3° C is miscible in all proportions with water, forming a solution of mild odour, which is very difficult to separate into its constituents by evaporating or distilling. The following table permits a comparison of the properties of morpholine with those of two related bases:

Table I

		D	BP	p_H 0,1 *N*	p_H 0,01 *N*
Monoethanolamine	$OH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$	1,017–1,027	165–173°	- -	—
Diethanolamine ..	$(OH \cdot CH_2CH_2)_2NH$	1,0985	268°	10,8	10,0
Morpholine	$O:(CH_2CH_2)_2:NH$	1,0016	128,3°	10,6	9,6

The result of closing the open chain in the formation of morpholine from diethanolamine, is that the basicity lessens in a small degree—in both cases it is approximately one sixth that of ammonia—further the odori-

[1] I wish to express my thanks to the Carbide and Carbon Chemicals Corp. New York, N. Y., for giving me a quantity of pure morpholine.

ferous influence of the alcohol group of the ethanolamine ceases completely so that a strong ammoniacal odour comes out again in the morpholine. Of interest is the behaviour of diethanolamine and of the closed ring system of morpholine with metal salt solutions. Diethanolamine and morpholine both precipitate metal salts, but the former compound may partly dissolve the precipitate to complex compounds, as does ammonia, while morpholine does not. Morpholine forms precipitates from metal salt solutions insoluble in the excess of the reagent, and soluble compounds only with the amphoterie oxides, as with stannic acid, arsenic acid, and molybdic acid, etc.

Morpholine produces precipitates, therefore, also in those cases when ammonia forms complex soluble salts. The precipitates at normal temperature are crystalline, easy to filter, and to wash free from impurities. The advantage of the application of morpholine is that the reagent, like ammonia, completely evaporates at higher temperatures, and makes impossible a contamination of the residue with the precipitating reagent. Precipitation of metallic ions, therefore, can be easily and quantitatively performed. In the experimental part is described the quantitative precipitation of zinc from zinc chloride, and copper from copper sulfate. It can be shown, that zinc as zinc chloride reacts with morpholine in very dilute solutions; in dilution 1 : 100000, it still gives a distinct turbidity.

Experimental Part

A zinc sulfate solution was prepared by dissolving 10 g. $ZnCl_2$ in 1 liter of distilled water; 50 ml. of the solution was used for the analysis. To this quantity was added a 25 per cent solution of morpholine, until the salt solution was distinctly alkaline. Then the precipitate was left for $^1/_2$ hour to settle and filtered and washed with hot water containing a small quantity of morpholine. The drying and ignition of the precipitate was carried out according to the method of *Treadwell.*[1]

The following table permits a comparison of the results obtained by the present method with those obtained by the sodium carbonate method:

Table II

Precⁿ. with Na_2CO_3 g.	Precⁿ. with C_4H_9NO g.
0,2724	0,2723
0,2734	0,2728
	0,2739
	0,2735

The results agree sufficiently to prove the applicability of morpholine as a precipitating reagent for the estimation of zinc. Of importance is the simplicity of the analytical procedure using morpholine.

[1] *F. P. Treadwell,* Analytical Chemistry II (1935), p. 148, 191.

To confirm this statement, I also applied this reagent for the estimation of copper in copper sulfate solution. 50 ml. of a 1 per cent solution were precipitated by the morpholine reagent as described above. The blue green precipitate was immediately formed.

This was filtered, and washed with a sufficient quantity of hot water. The treatment afterwards consisted in drying and igniting the precipitate in accordance with the procedure described by *Treadwell* (see footnote 1, p. 320).

The results so obtained agree with those when the KOH method is used as shown by the following table:

Table III

Prec^{n}. with KOH g.	Prec^{n}. with C_4H_9NO g.
0,1598	0,1597
0,1586	0,1596
	0,1589

The peculiar properties of morpholine indicate the possibility of using this reagent for separation of metals of more electropositive from those of more electronegative behaviour. With morpholine, it should be easy to separate arsenic and antimony from zinc, a method which is being investigated.

Summary

In morpholine has been found an organic base which is useful as an analytical reagent, and may serve for the purpose of quantitative determination of zinc and copper. In both cases, the analytical procedure is of a very simple nature, and yields good results. Morpholine may be useful for the separation of amphoteric ions of electropositive character from those of electronegative character.

Zusammenfassung.

Die organische Base Morpholin hat sich als analytisch brauchbares Reagens herausgestellt, das für die quantitative Bestimmung von Zink und Kupfer benützt werden kann. Bei beiden Bestimmungsarten ist die analytische Methode sehr einfach und liefert gute Ergebnisse. Morpholin dürfte sich für die Trennung amphoterer Ionen elektropositiven Charakters von solchen elektronegativen Charakters als nützlich erweisen.

Résumé.

On pouvait montrer, que la base organique morpholine est un réactif, qui peut servir à la détermination du zinc et du cuivre. L'application de la méthode pour la détermination des deux ions, nommés ci-dessus, est très simple et donne de bons résultats. Il semble, que la morpholine pourra être utilisable pour la séparation des ions d'un caractère électropositif des ions d'un caractère électronégatif.

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien.
Vorstand: Prof. Dr. *A. Franke.*

Kritische Überprüfung der Kaliumbestimmung mit Dipikrylaminmagnesium.

Die Mikro-Kaliumbestimmung und eine Kalium-Natrium-Trennung.

Von

R. Dworzak und H. Ballczo.

(Eingelangt am 10. Dezember 1938.)

Durchforscht man die Literatur, so stößt man auf eine verhältnismäßig große Zahl von Kaliumbestimmungen, von denen aber die meisten nur für einen bestimmten Zweck gedacht und anwendbar sind. So findet man Arbeiten, welche die Bestimmung des Kaliumgehaltes im Blut und in den Knochen ermöglichen. Viele dieser Arbeiten erfüllen kaum ihren besonderen Zweck, geschweige denn, daß sie strengen analytischen Ansprüchen genügen.

Die klassischen Methoden der Kaliumbestimmung erfordern Lösungen, die lediglich die Alkalien, womöglich nur als Chloride, enthalten. Im Zuge unserer Bestrebungen, die Mikroanalyse von Mineralwässern in der Richtung auszubauen, daß es ermöglicht werde, die einzelnen Ionen ungestört durch die Begleitstoffe direkt zu bestimmen, wie dies z. B. beim Natrium[1] bereits gezeigt wurde, suchten wir in der Literatur nach Methoden der Kaliumbestimmung, die die Aussicht auf eine solche Verwendung offen ließen.

Die Zeitschrift „Mikrochemie" brachte Sammelreferate über Kaliumbestimmungen. Während im Sammelreferat vom 10. Jänner 1930[2] die Zahl Zehn an brauchbaren Bestimmungen noch nicht überschritten war, wuchs diese nur fünf Jahre später weit darüber hinaus. Endlich erschien im Jahre 1938 ein Tabellenwerk aller Reagenzien für die anorganische Analyse,[3] in welchem für Kalium nicht weniger als 67 Fällungs-

[1] *R. Dworzak* und *A. Friedrich-Liebenberg*, Mikrochim. Acta 1, 168 (1937).

[2] *K. Heller, F. Haurowitz* und *Z. Stary*, Mikrochemie 8, 182 (1930).

[3] *C. J. van Nieuwenburg, W. Böttger, F. Feigl, A. S. Komarovsky, N. Strafford*, Tables of Reagents for Inorganic Analysis (Tabellen der Reagenzien für anorganische Analyse; Tableaux des Réactifs pour l'Analyse minérale). Leipzig 1938.

mittel angegeben sind. Wir halten diese kurzen Angaben für ausreichend, um ein richtiges Bild über die Fülle der vorhandenen Literatur zu vermitteln.

Die besonders häufig untersuchten mannigfaltigen Nitritokomplexsalze, im besonderen des Kobalts, boten durchwegs keine Aussicht für den Ausbau zu einer wirklich exakten Bestimmung, da man bei Gegenwart weiterer Ionen stets Niederschläge erhält, die keiner einheitlichen Formel entsprechen. Wir können darauf verzichten, eine Literaturübersicht über diese und alle anderen Bestimmungsformen zu geben, da sie zu umfangreich werden würde und außerdem, auf den neuesten Stand gebracht, in dem oben genannten dreisprachigen Tabellenwerk mit enthalten ist, obwohl letzteres vorzugsweise für den Gebrauch in der qualitativen Analyse bestimmt ist.

Dipikrylaminmagnesium-Reagens auf Kalium.

1933 veröffentlichte *N. S. Poluektoff* eine neue Tüpfelreaktion für Kalium.[1] Die Tüpfelreaktion ist spezifisch und ist nur dem Kalium, nicht aber dem Lithium, Natrium, Magnesium, Calcium, Barium, Sfrontium eigentümlich. In Gegenwart von Lithium sind noch 3 γ, in Gegenwart von Natrium noch 3,3 γ Kalium nachweisbar.

Man bringt einen Tropfen der neutralen Probelösung auf das Filtrierpapier und setzt, noch ehe er von dem Papier aufgesaugt worden ist, Reagenslösung zu, welche man durch Lösen von 0,2 g Aurantia (Hexanitrodiphenylaminammonium = Ammoniumsalz des Dipikrylamins) in 2 ccm normaler Sodalösung und 20 ccm Wasser, von Kochen und Filtrieren gefolgt, bereitet hat. Bei Anwesenheit von Kalium tritt beim Anfeuchten des orangeroten Fleckes mit 1 bis 2 Tropfen normaler Salzsäure keine Umfärbung nach Schwefelgelb ein; es bleibt dagegen ein roter Fleck oder Ring zurück.

Auf diese Arbeit folgten eine Reihe anderer, von denen die eine die andere befruchtete:

1. *N. S. Poluektoff*, Mikrochemie **14**, 265 (1934); Chem. Zbl. **1934 II**, 476.

In dieser Veröffentlichung gibt der Verfasser außer dem schon aus der vorhin erwähnten Arbeit Bekannten noch die Grenzkonzentrationen von Kalium zu Natrium als 1 : 180 und von Kalium zu Lithium als 1 : 130 an.

2. *C. J. van Nieuwenburg* und *T. van der Hoek*, Mikrochemie **18**, 175—178 (1935); Chem. Zbl. **1936 I**, 3182.

Die Verfasser finden das Reagens weiters für Kristallfällungsreaktionen geeignet, und zwar für Kalium, Rubidium und Cäsium (Mikrophotographien). Die Erfassungsgrenze wird mit 0,01 γ Kalium angegeben, während mit Hilfe von Platinchlorwasserstoffsäure und Perrheniumsäure nur 0,1 γ Kalium erfaßt werden können.

[1] *N. S. Poluektoff*, Kalič U. S. S. R. **2**, Nr. 10, 44 (1933); durch Chem. Zbl. **1934 I**, 2949.

3. *O. G. Scheinziss*, Sawodskaya Lab. **4**, 1047—1052 (1935); Chem. Zbl. **1937 I**, 2221.

Der Verfasser verwendet eine 2%ige Lösung des Natriumdipikrylaminats zur Fällung folgender Kationen: Kalium, Cäsium, Rubidium, Thallium, Beryllium, Zirkon, Blei, Quecksilber (II). Die Reaktion auf Kalium kann die Verwendung von Kaliumplatinchlorid ersetzen. Die Reaktionen auf Cäsium, Rubidium, Beryllium, Zirkon und Kalium sollen allen anderen Bestimmungen vorzuziehen sein.

4. *A. Winkel* und *H. Maas*, Angew. Chem. **49**, 611, 827 (1936).

Von den bestehenden Methoden schien den Verfassern die unter Anwendung von Dipikrylaminsalz am geeignetsten zu sein, da sie der meistens üblichen Perchloratmethode folgende Vorzüge voraus hatte:

a) Das zeitraubende Abrauchen der flüchtigen Säuren ist nicht nötig.

b) Sulfate stören die Bestimmung nicht, so daß auch magnesiumsulfathaltige Salze sofort bestimmt werden können.

c) Die Analyse kann leicht zur Schnellmethode ausgearbeitet werden, indem man den Niederschlag nicht gravimetrisch bestimmt, sondern in Aceton löst und diese Lösung entweder kolorimetrisch, polarographisch (Reduktion an der Quecksilbertropfelektrode), maßanalytisch oder konduktometrisch bestimmt.

Die Verfasser weisen ferner darauf hin, daß bereits 1919 *H. Kast* und *A. Langhans*[1] aus der Unlöslichkeit des Kaliumsalzes des Dipikrylamins auf die Möglichkeit einer brauchbaren Kaliumbestimmung schlossen.

5. *J. Kielland*, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 220 (1938).

Der Verfasser arbeitet mit einer alkalischen Natriumdipikrylaminatlösung (ungefähr $^1/_{10}$ n, genau 0,09 n) und erreicht bei Verwendung eines normalen *Pulfrich*-Photometers eine Genauigkeit von etwa 0,5% (Arbeitszeit: 30 bis 40 Minuten). Auch er gibt einleitend an, daß ihn die übrigen bisher bekannten Kaliumschnellbestimmungen nicht befriedigen konnten. Er bestimmte den Kaliumgehalt von Mischdüngern ebenso wie *Winkel* und *Maas*. Weiters gibt er viele physikalische und thermodynamische Daten an, von denen wohl die folgenden die für uns wichtigsten sein dürften:

Tabelle I. Löslichkeitsprodukt K_c des Kaliumdipikrylaminats.

Temperatur	15° C	25° C	34° C	49° C
K_c	$0{,}67 \cdot 10^{-5}$	$1{,}04 \cdot 10^{-5}$	$1{,}38 \cdot 10^{-5}$	$3{,}14 \cdot 10^{-5}$

Tabelle II. Löslichkeit.

Temperatur	15° C	25° C	35° C	45° C
	Mole/Liter			
Kaliumdipikrylaminat.	$2{,}0 \cdot 10^{-3}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	$3{,}1 \cdot 10^{-3}$	$3{,}7 \cdot 10^{-3}$
Dipikrylamin	$0{,}8 \cdot 10^{-5}$	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$	$1{,}7 \cdot 10^{-5}$	—

Alle diese Angaben beziehen sich auf destilliertes Wasser. Es wird eine genaue Vorschrift zur kolorimetrischen Schnellbestimmung des Kaliums in Mischdüngern mit Dipikrylamin beschrieben.

[1] *H. Kast* u. *A. Langhans*, Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **14**, 125 (1919).

Makroanalytische Versuche.

Da uns die Bestimmung des Kaliums mit Dipikrylamin als für unsere Zwecke am aussichtsreichsten erschien, versuchten wir, uns vor Eingehen auf die Mikromethodik an Hand einiger Makroversuche einzuarbeiten.

Als wir mit dem aus dem käuflichen Präparat „Aurantia" (Dipikrylaminammonium, Lederfarbstoff) nach der Vorschrift von *A. Winkel* und *H. Maas* hergestellten Reagens Versuche mit rund 70 mg Kaliumchlorid durchführten, erhielten wir Fehlwerte von rund —30%. Wir ließen sodann nichts unversucht, um den Fehler zu beseitigen. Bei der Filtration wurden sowohl der Tiegel als auch das Dipikrylaminatwaschwasser gekühlt. Ferner erniedrigten wir die Trockentemperatur auf 90° C und vermieden durch sorgfältige Kontrolle derselben jede Überhitzung, bzw. überzeugten uns, daß auch beim Trocknen im Luftstrom[1] nach genügend langer Trockenzeit ebenso tiefe Werte erhalten wurden. Durch längeres Stehen, auch im Eisschrank, erzielten wir keine wesentliche Besserung. Nun versuchten wir vor allem, den Reagensüberschuß zu erhöhen. Tatsächlich war diese Abänderung von einigem Erfolg begleitet. Bei 50% Reagensüberschuß verringerte sich der negative Fehler, bei 100% wurde er bereits positiv.

Tabelle III.

Nr.	KCl angewandt mg	KCl gefunden mg	Fehler %	Reagensüberschuß %	Bemerkung
1	70,1	47	— 33	25	0,5 n-Reagens
2	69,7	51,4	— 26	25	0,5 n- „
3	70,3	51,4	— 26	25	0,5 n- „
4	69,8	52,0	— 26	25	0,5 n- „
5	69,7	62,0	— 11	50	10 ccm Filtrat
6	70,8	73,2	+ 3,4	100	8 „ „
7	70,4	73,0	+ 3,7	100	10 „ „
8	71,8	74,2	+ 3,3	100	18 „ „
9	70,5	72,2	+ 2,4	100	19 „ „

Diese Versuche brachten uns erstmalig auf den Gedanken, daß die positiven Fehlerwerte durch Verunreinigungen des Reagens bedingt sein könnten, die auch durch Erhöhung des Volumens der Waschflüssigkeit sich nicht entfernen lassen. Eine weitere wesentliche Erhöhung der Waschflüssigkeitsmengen (Eiswasser, Dipikrylaminatlösung [0,5 g/l] und wieder Eiswasser) stößt auf das Bedenken, daß darin der Niederschlag immerhin etwas löslich ist. Insbesondere bei der beabsichtigten Übertragung der Methode in die Mikroanalyse ist das Operieren mit so geringen Mengen an Waschflüssigkeit (jedesmal wenige Zehntelkubikzentimeter) fast undurchführbar. Deshalb suchten wir nach anderen, geeigneteren Waschflüssigkeiten. Dabei ergab sich die interessante Feststellung, daß der Niederschlag, obwohl in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Äther praktisch unlöslich ist, während dieser jedoch das Reagens (Magnesiumsalz) recht gut löst. Ein weiterer Vorteil ist die intensiv orangegelbe Färbung der Lösung des Magnesiumsalzes in Äther, so daß man die schließliche Beendigung des Auswaschens

[1] Apparatur siehe: *R. Dworzak* und *W. Reich-Rohrwig*, Z. analyt. Chem. **86**, 98 (1931).

daran erkennt, daß der Äther farblos abläuft. Es ist wichtig, reinen, getrockneten Äther zu verwenden. Feuchter Äther löst auch etwas vom Kaliumniederschlag und wird infolgedessen nie vollkommen farblos. Die gelöste Menge fällt allerdings nicht ins Gewicht (z. B. lösen 30 ccm nicht getrockneter Äther 0,0005 g Kaliumniederschlag). Auch bei den Versuchen, bei denen mit Äther gewaschen wurde, blieben die Werte etwas zu hoch, so daß nur mehr die Annahme übrig blieb, daß die Niederschläge unlösliche Verunreinigungen enthielten. Es gelang uns, hierfür direkte Beweise zu erbringen.

Der Kaliumniederschlag wurde sehr vorsichtig mit konzentrierter Schwefelsäure verkohlt (Quarztiegel) und dann wiederholt auf dem Wasserbad mit kleinen Mengen (höchstens 1 ccm) Salpetersäure „p. a." von Merck versetzt, bis völlige Klärung eintrat. Das Kaliumsulfat wurde dann, nachdem die überschüssige Schwefelsäure vorsichtig vertrieben war, gelinde geglüht und schließlich gewogen. Beim Glühen wurde die Temperatur von 700° C nicht überschritten. Dieser Sulfatrückstand, auf Kalium umgerechnet, ergab 7,36% Kalium; berechnet für $KC_6H_4N_7O_{12}$: 8,19%.

Um die anorganischen Verunreinigungen der Niederschläge festzustellen, wurden mehrere davon in Aceton gelöst, wobei sich tatsächlich ein Rückstand zeigte (die meisten anorganischen Salze sind in Aceton unlöslich). Dieser wurde nun filtriert und verascht. Die qualitative Untersuchung ergab Eisen und Magnesium. Die Anwesenheit des Magnesiums konnte auch durch direkte Auflösung des Kaliumniederschlages und Fällen mit Natriumphosphat unter dem Mikroskop nachgewiesen werden.

Alle diese Schwierigkeiten traten jedoch nicht mehr auf, als uns das von der Firma Kahlbaum zu Beginn des Jahres 1938 neu auf den Markt gebrachte Reagens zur Verfügung stand.

Vollkommen gleich ausgeführte Versuche mit altem und neuem Reagens ergaben:

Tabelle IV.

Nr.	KCl angewandt mg	KCl gefunden mg	Fehler %	Reagens-überschuß %	Anmerkung
22	72,2	73,2	+ 1,4	125	altes Reagens
23	70,2	70,0	— 0,3	125	neues Reagens

Weitere Beleganalysen wurden mit geringerem Reagensüberschuß durchgeführt. Auch sie ergaben gute Werte, nur ist ein 25%iger Überschuß offenbar schon etwas zu gering.

Tabelle V.

Nr.	KCl angewandt mg	KCl gefunden mg	Fehler %	Reagens-überschuß %	Anmerkung
24	50,0	49,8	— 0,4	50	sofort filtriert
25	50,2	50,1	— 0,2	50	über Nacht absitzen gelassen
26	49,8	49,5	— 0,7	25	sofort filtriert
27	50,3	50,0	— 0,5	25	über Nacht absitzen gelassen

Da im Verlaufe der ganzen Bestimmung nur verhältnismäßig sehr geringe Flüssigkeitsmengen zur Anwendung kommen, ist es ohne weiteres möglich, die Fällung in einem Berliner Porzellantiegel „C_1" durchzuführen und mittels eines Tauchfilterstäbchens zu filtrieren, wie es die übliche mikroanalytische Arbeitsweise ist. Sie erleichtert das Arbeiten mit dem geringen Volumen an Lösung und Waschmittel beträchtlich.

Tabelle VI.

Nr.	KCl angewandt mg	KCl gefunden mg	Fehler %	Reagens-überschuß %	Anmerkung
31	50,1	50,0	— 0,2	50	über Nacht absitzen gelassen

Einen besonders zufriedenstellenden Wert erhielten wir jedoch erst bei der Fällung in der Hitze, die wir sodann über Nacht stehen ließen und nach Filtration bei 85° C trockneten.

Tabelle VII.

Nr.	KCl angewandt mg	KCl gefunden mg	Fehler %	Reagens-überschuß %
35	50,0	50,03	+ 0,06	50

Hygroskopie des Kaliumniederschlages.

Die getrockneten Niederschläge nehmen beim Stehen an der Luft an Gewicht zu. Die beobachteten Gesamtzunahmen bis zum allmählichen Konstantwerden schwanken zwischen 1,3 und 1,5% bei sofort ausfallenden Niederschlägen und von 0,3 bis 0,4% bei solchen, die allmählich (aus heißen konzentrierteren oder verdünnten kalten Lösungen) auskristallisieren. Analog beobachteten wir auch, daß die Niederschläge, durch bloßes Durchsaugen von Luft zur Gewichtskonstanz gebracht, zu schwer blieben. Das Gewicht der grobkristallinen Niederschläge war gleichmäßig $^1/_2$% zu hoch. Die feinkristallinen hielten bei gleich langem Trockensaugen mehrere Prozent Feuchtigkeit zurück.

Beide Zahlen sind nur Bruchteile des Wasserwertes, der sich für 1 Mol Kristallwasser zu 3,77% H_2O errechnet. Es handelt sich also nicht um Kristallwasser, sondern um eine Wasseradsorption an der Oberfläche der Kristalle, die dementsprechend von der relativen Größe dieser Oberfläche abhängt. Daraus erklärt sich auch, daß die rasch und kleinkristallin gefällten Niederschläge eine größere Zunahme zeigen als die in großen Kristallen auskristallisierenden. Trägt man die Wasseraufnahme, ausgedrückt in Promille, als Funktion der Zeit auf, so erhält man vergleichbare Kurven (Abb. 1). Die eine Kurve stammt von Versuch Nr. 25 (gefällt mit *Kahlbaum*-Reagens in der

Kälte), die andere Kurve erhielten wir aus Bestimmung Nr. 15, bei welcher mit neuem 0,35 n-Reagens in der Kälte gefällt wurde. In beiden Fällen kann man das allmähliche Konstantwerden der Kurven beobachten. Die Menge

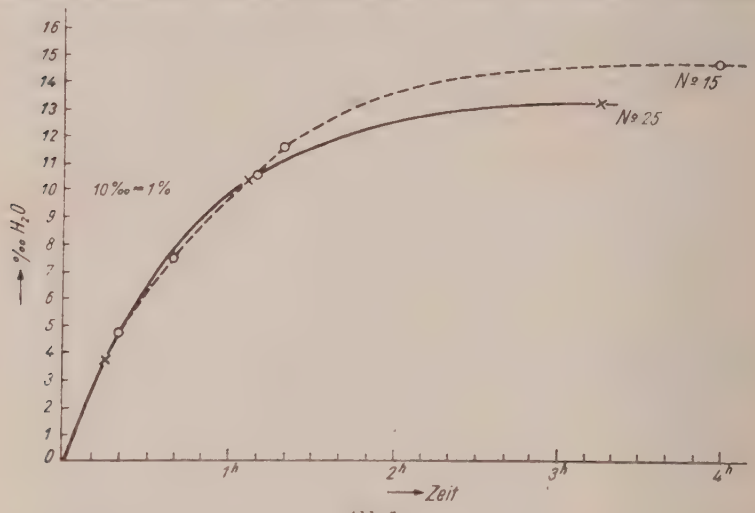

Abb. 1.

Feuchtigkeit ist nicht immer gleich. Sie schwankt um einige Zehntelpromille. Im Phosphorpentoxyd-Exsiccator verlieren die Niederschläge vollkommen das aufgenommene Wasser.

Kristallgestalt.

Verdünnte Lösungen von Kalium- sowie besonders von Natriumdipikrylamin zeigen Übersättigungserscheinungen. Aus verdünnteren Lösungen kristallisiert das Kaliumsalz langsamer, aber dafür um so regelmäßiger aus. Die Kristalle sind größer als die aus konzentrierten Lösungen entstandenen und von dunkelroter Farbe. Während die aus verdünnten kalten oder aus konzentrierteren heißen Lösungen gefällten Kristalle zufolge ihrer besseren Ausbildung in ihrer Gesamtheit eine kleinere Oberfläche und damit auch eine geringere Hygroskopie besitzen (0,3 bis 0,4%), nehmen die feinkristallinen Niederschläge, die sich beim Versetzen konzentrierterer Lösungen mit Reagens in der Kälte sofort bilden, 1,3 bis 1,5% Feuchtigkeit auf. Die Reinheit des Niederschlages äußert sich schon an der Kristallausbildung.

Bei unserem selbsthergestellten Reagens waren die Kristalle uneben, glanzlos und trübe. Bei Verwendung des Reagens von *Kahlbaum* dagegen waren diese viel ebenflächiger, glänzender und klarer. Auch die Farbe ist sanfter rot und hat das Grelle des Zinnobers verloren.

Fällt einmal aus irgendeinem Grund Natrium mit aus, so kann man dies mikroskopisch leicht feststellen, da das Natriumsalz in seiner Kristall-

gestalt immer den rechten Winkel bevorzugt. Abb. 2 stellt einen reinen Kaliumniederschlag mit seinen beiden Hauptformen dar, dem Rhombus und dem langgestreckten bis regelmäßigen Sechseck. Abb. 3 gibt einen Natriumniederschlag wieder, wie er beim Reinigen des Reagens aus verdünnter Lösung auskristallisierte.

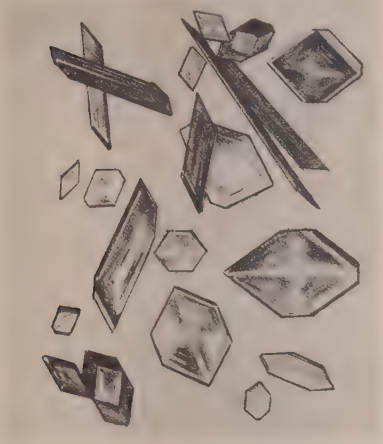

Abb. 2.

Abb. 3.

Die beiden Abbildungen wurden im Dunkelfeld bei Seitenlicht gezeichnet, da so die Farbe und der Glanz besser zur Geltung kommen. Die Vergrößerung war 90fach.

Abschließend können wir unsere Erfahrungen aus den Makroversuchen dahin zusammenfassen, daß die Bestimmung des Kaliums mit Dipikrylamin-Magnesium in der Tat durchführbar ist, wobei man aber folgende wesentliche Punkte zu beachten hat:

1. Die Anwendung eines mindestens 50%igen Überschusses an verläßlich reinem Reagens (Kahlbaum).

2. Die besten Werte erhält man, wenn man in der Hitze fällt und vor der Filtration rund 12 Stunden stehen läßt. Dabei kristallisiert das Salz genügend langsam aus.

3. Man spült zweckmäßig mit dem Filtrat nach und wäscht nur mit trockenem reinen Äther, bis dieser farblos abläuft. Zur leichteren Wiederverwendung des Filtrats beim Nachspülen hat sich die in dieser Zeitschrift veröffentlichte Vorrichtung zum Auswaschen von Niederschlägen mit dem Filtrat[1] bewährt, die sowohl die mühelose Entnahme des Filtrats als auch dessen genaue Volumsbestimmung gestattet.

[1] *H. Ballczo*, Mikrochemie **26**, 250 (1939).

4. Man trocknet eine halbe Stunde lang bei 85 bis 90° C und läßt hierauf im Phosphorpentoxyd-Exsiccator erkalten.

Mikroanalytische Überprüfung.

Um die Methode für die Mikroanalyse anwendbar zu machen, war es vor allem erforderlich, Untersuchungen über die Löslichkeit des Kaliumdipikrylaminats anzustellen. Wohl geben *A. Winkel* und *H. Maas* und in Übereinstimmung mit ihnen auch *J. Kielland* eine Löslichkeit von 1 g im Liter, d. h. also von 1000 γ in 1 ccm reinen Wassers an; über die Löslichkeit im überschüssigen Reagens fehlen jedoch jegliche Angaben.

Löslichkeit.

Zur Bestimmung der Löslichkeit dienten uns Versuche, die nach zweierlei Methoden angestellt wurden und zu guter Übereinstimmung führten. Einerseits wurde eine genau bekannte Kaliummenge gefällt; die Niederschläge wurden wie bei Analysen ausgewogen. Aus dem sich ergebenden Fehlbetrag konnte man auf die Löslichkeit schließen. Dabei waren die Reagenszusätze derart gegen das Volumen bei der Fällung variiert worden, daß sich vor dem Abfiltrieren des Niederschlages verschiedene „Milieukonzentrationen" ergaben. Unter „Milieukonzentration" verstehen wir die durch den Überschuß an Reagens nach der Fällung zurückbleibende Konzentration der Lösung, ausgedrückt in Normalität.

Tabelle VIII.

Nr.	„Milieu" nach der Fällung		Auswage in mg		Gelöster Niederschlag		Konz. vor der Fällung γ K/ccm
	Normalität an Reagens	Volumen[1]	berechnet	gefunden	Δ mg	Δ/ccm γ	
28[2]	0,012	20 + 1 = 21	16,0	13,6	2,4	111	62
29[2]	0,012	20 + 1 = 21	16,0	13,7	2,3	111	62
36	0,012	20 + 1 = 21	16,015	13,660	2,355	111	62
37	0,042	10 + 2 = 12	0,646	0,085	0,561	47	4
40	0,040	10 + 2 = 12	8,008	7,396	0,604	50	54
41	0,042	10 + 2 = 12	2,002	1,359	0,641	53	13
42	0,040	10 + 2 = 12	4,004	3,441	0,563	47	27
43	0,083	2 + 1 = 3[3]	1,6015	1,539	0,063	20	43
44	0,083	2 + 1 = 3	1,6335	1,477	0,157	52	43
39	0,083	10 + 5 = 15	0,646	0,182	0,464	31	3
38	0,120	1,5 + 1,5 = 3	1,156	0,880	0,276	92	31

[1] Bei der Rubrik „Volumen" bedeutet die erste Zahl Kubikzentimeter Wasser und die zweite Zahl Kubikzentimeter Reagenslösung.

[2] Diese Bestimmungen wurden makroanalytisch ausgeführt und sind daher nur auf ein Zehnteilmilligramm genau.

[3] „Ä" bedeutet Zusatz von Äther.

Anderseits wurde versucht, die Löslichkeit auch durch eigene Lösungsversuche zu bestätigen. Wir ließen Niederschläge von den Versuchen Nr. 40 bis 43 mit der Reagenslösung, deren Konzentration genau bekannt war, unter wiederholtem Umschwenken 3 Tage stehen, saugten ab und wuschen mit Äther, trockneten und bestimmten die Gewichtsabnahme:

Tabelle IX.

Nr.	„Milieu" nach der Fällung		Auswaage in mg		Gelöster Niederschlag		Konz. vor der Fällung γ/Ä ccm
	Normalität an Reagens	Volumen[1]	berechnet	gefunden	λ mg	λ ccm γ	
40_1	0,042	10 + 2 = 12	—	6,764	0,637	53	—
41_1	0,071	5 + 2 = 7	—	1,043	0,319	46	—
42_1	0,071	5 + 2 = 7	—	3,093	0,348	50	—
40_3	0,100	3 + 2 = 5C[2]	—	5,655	0,346	69	—
42_2	0,100	3 + 2 = 5	—	2,856	0,237	47	—
43_1	0,163	1,4 + 2,6 = 4Ä[3]	—	0,994	0,545	136	—
40_2	0,166	1,5 + 3 = 4,5	—	6,002	0,762	169	—
41_2	0,250	0 + 3 = 3	—	0,597	0,446	149	—
42_3	0,250	0 + 3 = 3	—	2,443	0,413	138	—

Betrachtet man diese Zusammenstellungen, so zeigt sich, daß bei den Bestimmungen Nr. 28, 29 und 36 immer die gleiche Salzmenge (Kaliumdipikrylaminat) bei gleicher Milieukonzentration im Kubikzentimeter gelöst ist. Ebenso auffällig tritt dies bei den Versuchen Nr. 37 und 42 zutage; ob-

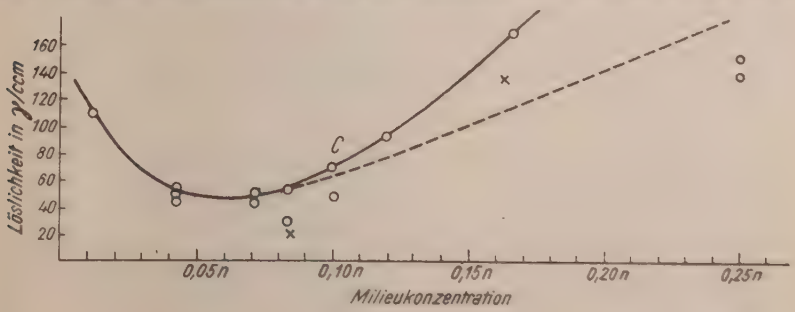

Abb. 4.

wohl ganz verschiedene Auswaagen vorliegen, sind die Fehler, auf die Löslichkeit je Kubikzentimeter umgerechnet, genau die gleichen. Auch aus Tabelle IX lassen sich Paare recht guter Übereinstimmung zusammenstellen. Dies führte zu obigem Diagramm, das die Löslichkeit in Abhängigkeit von der Milieukonzentration darstellt (Abb. 4).

[1] Bei der Rubrik „Volumen" bedeutet die erste Zahl Kubikzentimeter Wasser und die zweite Zahl Kubikzentimeter Reagenslösung.

[2] „C" bedeutet Chloroformzusatz (0,5 ccm je Bestimmung).

[3] „Ä" bedeutet Zusatz von Äther.

Die mit ○ bezeichneten Punkte sind *ohne*, die mit bezeichneten *mit* Ätherzusatz erhalten. Der Punkt C ergab sich bei Chloroformzusatz, der offenbar ohne Einfluß bleibt. Der Ätherzusatz bewirkt Erniedrigung der Löslichkeit, wie sich aus folgendem leicht ersehen läßt.

Tabelle X.

Nr.	Ätherzusatz	Kaliumdipikrylamin gelöst in γ	Differenz in γ/ccm	Milieukonzentration (Normalität)
43	mit	20	32	0,08
32	ohne	52		0,08
43_1	mit	136	33	0,16
33	ohne	169		0,16

Sieht man von den beiden letzten Bestimmungen bei 0,25 n-Milieukonzentration ab (Nr. 41_2 und 42_3), so erhält man eine sehr deutlich ausgebildete Kurve (voll ausgezogen). Unter Einbeziehung der erwähnten Bestimmungen wäre bei höheren Konzentrationen starke Streuung festzustellen: es würde die gestrichelte Kurve als Durchschnitt Geltung haben. Beachtenswert erscheint uns das Löslichkeitsminimum bei rund 0,06 n-Milieukonzentration, das übereinstimmend aus allen Versuchen hervorgeht. Die Herabsetzung der Löslichkeit durch den Ätherzusatz konnten wir noch durch zwei weitere Versuche erhärten. Einerseits wurde die Leitfähigkeit einer gesättigten Kaliumdipikrylaminatlösung durch den Ätherzusatz um 25 bis 30% herabgesetzt, anderseits fiel aus einer gesättigten klaren Kaliumdipikrylaminatlösung, die mit Ätherzusatz in einem Schliffgefäß bei konstanter Temperatur aufbewahrt wurde, nach einiger Zeit Kaliumsalz aus.

Ausarbeitung der Bestimmungen.

Die ersten mikroanalytischen Versuche führten wir unter Verwendung von Berliner Porzellantiegeln und Porzellan-Mikrofilterstäbchen durch; dabei betrug das Fällungsvolumen nur 1 ccm, der Ätherzusatz 0,3 ccm. Die Milieukonzentration wurde auf Grund des Ergebnisses der Löslichkeitskurve bei 0,06-Normalität eingehalten.

Tabelle XI.

Nr.	Kalium angewandt in γ	Kalium gefunden in γ	Fehler in %
45	52,5	39,1	25
46	105,0	92,9	12

Bei beiden Versuchen waren je 25 ccm feuchter Äther als Waschflüssigkeit angewendet worden, da wir zur Zeit ihrer Durchführung noch

nicht die bereits erwähnte Kenntnis von der Löslichkeit des Kaliumsalzes in feuchtem Äther hatten. In beiden Fällen waren rund 150 γ Kaliumsalz gelöst worden, während es sich um verschiedene Absolutmengen des Kaliumniederschlages handelte. Es ist also gerade bei der Mikrobestimmung, die verhältnismäßig viel Waschmittel erfordert, notwendig, wirklich trockenen Äther zum Waschen zu verwenden, wie wir es bei den beiden folgenden Versuchen taten, die ein wesentlich besseres Ergebnis hatten.

Tabelle XII.

Nr.	Kalium angewandt in γ	Kalium gefunden in γ	Fehler in %	Fällungsvolumen
47	656,2	659,0	+0,4	1 ccm (0,07 n-Milieu)
48	1312,4	1330,0	+1,37	1 ccm (0,05 n-Milieu)

Beide Bestimmungen fielen etwas zu hoch aus: die Niederschläge hatten offenbar Wasser angezogen. Bei diesen in Porzellantiegeln ausgeführten Bestimmungen wurden die Niederschläge erst nach zweistündigem Stehen im Waagengehäuse gewogen. Bei Bestimmung Nr. 47 waren die Kristalle entsprechend der verdünnteren Lösung langsamer auskristallisiert und gröber kristallin, ähnlich wie bei den in der Hitze gefällten Niederschlägen. Sie waren daher weniger hygroskopisch, so daß der Analysenwert nur um ein geringes zu hoch ausfiel. Bei Versuch Nr. 48 dagegen waren die Kristalle entsprechend der höheren Konzentration an Kalium (über 1000 γ Kalium je Kubikzentimeter) sofort ausgefallen, daher sehr kleinkristallin und dementsprechend war die Feuchtigkeitsaufnahme größer, wodurch der Fehler noch erhöht wurde. Da wir den noch vorhandenen positiven Fehler lediglich der Feuchtigkeitsaufnahme zuschrieben, führten wir einige Bestimmungen in Jenaer Mikrofilterbechern[1] aus, die wir mit Verschlüssen versehen hatten. Wir kürzten ferner die Auskühlungszeit dadurch auf eine Viertelstunde ab, daß wir den Mikrofilterbecher zunächst 8 Minuten auf einem Stahlblock erkalten und dann 7 Minuten zwecks Temperaturangleichung in der Waage stehen ließen.

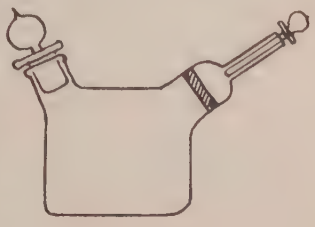

Abb. 5.

Als Verschluß eignen sich dünnwandige Glasröhrchen, die zur Erleichterung des Anfassens flachgedrückte Enden aufweisen.[2] Abb. 5 zeigt das mit diesen Verschlüssen versehene Filtergerät.

[1] *E. Schwarz-Bergkampf*, Z. analyt. Chem. **60**, 336 (1926).

[2] Vgl. R. *Dworzak* und *W. Reich-Rohrwig*, Z. analyt. Chem. **86**, 98 (1931), Abb. 13.

Beim Arbeiten mit dem Filterbecher kam uns ein einfaches, selbstangefertigtes Glasstativ sehr zustatten (Abb. 6). Um den Filterbecher während des Absaugens festzuhalten, legt man ihn in das einseitig geöffnete Glasdreieck, stellt die Höhe ein, indem man den doppeltdurchbohrten und schwach *glycerinierten* Gummistopfen auf dem vertikalen Glasstab in die gewünschte Lage schiebt. Der Fuß des Stativs kann ebenfalls aus Glas bestehen.

Tabelle XIII.

Nr.	Kalium angewandt in γ	Kalium gefunden in γ	Fehler in %	Fällungsvolumen
50	625,9	614,3	— 1,8	1 ccm (0,06 n-Milieu)
51	628,6	619,2	— 1,5	1 ccm (0,06 n-Milieu)
52	626,6	609,0	— 2,8	1 ccm (0,06 n-Milieu)
54	383,5	378,7	— 1,3	1 ccm (0,06 n-Milieu)

Unerwarteterweise waren nun sämtliche Bestimmungen zu tief (Tab. XIII). Die Ursache dieser Erscheinung dürfte in der Löslichkeit des Niederschlages liegen. Auffallend war, daß die in Jenaer Mikrofilterbechern gefällten Niederschläge stets schwerer auszuwaschen waren als bei Anwendung von Tiegeln und Filterstäbchen; wir benötigten eine viel größere Äthermenge,[1] um ein farbloses Filtrat zu erhalten. Das Filtrat ließ sich nie scharf absaugen, es blieb immer etwas davon in dem Filterbecher zurück. Der hierauf hinzugefügte Äther vermischte sich sofort mit den Flüssigkeitsresten und löste die Kristalle. Der Fehler betrug tatsächlich nur 100 bis 200 γ Kaliumniederschlag; soviel kann beim Waschen mit feuchtem Äther leicht gelöst werden. Wir erhielten gute Werte, als wir dazu übergingen, die Fällung in einem Porzellantiegel auszuführen, bei dessen Anwendung zusammen mit einem Filterstäbchen sich der Niederschlag gut auswaschen und auch das Filtrat, bzw. Waschwasser praktisch vollkommen entfernen ließ. Die Fällungen wurden in der Kälte ausgeführt, da die verhältnismäßig geringen Mengen an und für sich langsam genug ausfallen, um grob kristalline, weniger hygroskopische Niederschläge zu geben. Ist Kalium in Konzentrationen über 1 mg/ccm zu fällen, so geschieht dies aus dem gleichen Grund besser in der Hitze. Alle Versuche wurden mit 0,3 bis 0,2 ccm reinem, trockenem, peroxydfreiem Äther versetzt und über Nacht stehen gelassen (vgl. S. 332). Auch für den Tiegel samt Filterstäbchen hatten wir die kürzestmögliche Auskühlzeit bestimmt. Bei allen nachfolgenden Versuchen ließen wir Tiegel und Stäbchen eine Viertelstunde

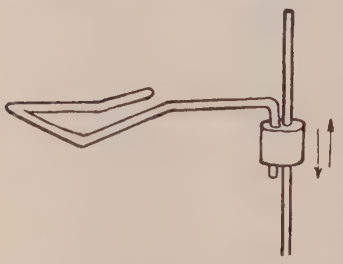

Abb. 6.

[1] Bei diesen Versuchen wurde stets trockener Äther angewendet.

auf dem Stahlblock und eine Viertelstunde im Inneren des Waagengehäuses erkalten Dies genügte zur Erzielung der Gewichtskonstanz; anderseits hatten die Niederschläge in dieser Minimalzeit noch keine Feuchtigkeit aufgenommen.

Tabelle XIV.

Nr.	Kalium angewandt in γ	Kalium gefunden in γ	Fehler in %	Fällungsvolumen
55	631,0	630,3	— 0,11	1 ccm (0,06 n-Milieu)
64	665,0	665,6	+ 0,09	1 ccm (0,06 n-Milieu)
65	592,5	594,7	+ 0,37	1 ccm (0,06 n-Milieu)
66	645,4	644,5	— 0,14	1 ccm (0,06 n-Milieu)
69	340,95	341,15	+ 0,06	1 ccm (0,06 n-Milieu)

Kaliumbestimmung in Gegenwart von Natriumionen.

Nachdem die Kaliumbestimmung so weit gediehen war, wandten wir uns der Kalium-Natrium-Trennung mit Dipikrylamin zu. Mit Rücksicht auf die letzten Endes geplante Verwendung in der Mineralwasseranalyse mußten wir die Anforderungen sehr hoch stellen und arbeiteten mit Verhältnissen von Kalium : Natrium bis zu 1 : 100.

Wir fällten das Kalium in der gleichen Weise, wie es sich aus obiger Vorschrift für reine Kaliumlösungen ergibt. Dabei fällt meist Natriumsalz in Form öliger Tropfen mit aus, die oft während des Filtrierens erstarren. Infolgedessen werden die Kaliumwerte zu hoch, was wir durch eine zweite Fällung (Umfällung) zu verbessern trachteten. Die Umfällung wurde ebenfalls mit der gleichen Reagensmenge und in der gleichen Milieukonzentration durchgeführt, wie sie bei reinen Kaliumsalzlösungen angewendet wurden. Nach der ersten Fällung waren die Werte wesentlich zu hoch, nach der zweiten Fällung erheblich zu tief. Das erstere Ergebnis erklärt sich in einfacher Weise daraus, daß Natrium mit ausfällt. Weiters bleibt bei der ersten Fällung etwas Kalium in Lösung. Dies ist offenbar darauf zurückzuführen, daß die entsprechend der Kaliummenge gewählte Reagensmenge den Natriumzusätzen in keiner Weise äquivalent ist und von dem vielen überschüssigen Natrium ein Teil des Reagens zuungunsten des Kaliums verbraucht wird; dadurch ist die erste Fällung in bezug auf das Kalium unvollständig. Durch das Umfällen wird jedoch das mitgefällte Natrium entfernt und das Defizit an Kalium bemerkbar. Die hier kurz zusammengefaßten Tatsachen ergeben sich aus unseren vielseitigen diesbezüglichen Versuchen, auf deren ausführliche Wiedergabe hier verzichtet werden soll, weil wir durch ein gänzlich anderes Verfahren zu einem befriedigenden Erfolg gelangten. Aus den bisherigen Versuchen hatten wir folgendes erkannt: Einerseits sollte das Fällungsvolumen möglichst klein sein, damit die Löslichkeit des Kaliumsalzes nicht ins Gewicht fällt. Dabei wird jedoch die Natriumkonzentration so hoch, daß das Natrium als Öl oder in kristalliner Form ausfällt und infolgedessen die Reagenskonzentration zuungunsten des Kaliums beeinflußt. Es wäre zwar theoretisch möglich gewesen, ein größeres Fällungsvolumen zu wählen, um ein Mitausfallen des Natriums zu verhindern. Dies hätte sich aber wieder auf die Vollständigkeit der Fällung zufolge der Löslichkeit des Niederschlages schädlich ausgewirkt.

Eine Beseitigung all dieser Mängel gelang uns erst durch Verwendung einer Lösung, die sowohl an Kaliumdipikrylamin gesättigt ist als auch die gewunschte Normalität besitzt, die schon als günstig erkannt wurde (0,07 n). Die gleiche Lösung wurde auch zum Waschen benützt. Das Reagens und zugleich Fällungsmilieu für diese Bestimmungen nennen wir der Kürze wegen einfach „Einheitslösung" (weil sie einheitlich zum Lösen, Fällen und Waschen Verwendung findet).

Bereitung der „Einheitslösung".

Da die Einheitslösung in verhältnismäßig großem Volumen angewendet und insbesondere auch zum Waschen benützt wird, beseitigten wir die Löslichkeit von Kaliumdipikrylaminat in derselben dadurch, daß wir ein mit ganz wenig Kaliumchlorid versetztes Reagens anwendeten, das infolge dieses Zusatzes in bezug auf Kaliumdipikrylaminat gesättigt war. Die Konzentration des Reagens ist 0,07 n. Diese Konzentration erwies sich als zweckmäßig und bei Einhaltung der weiter unten angegebenen Arbeitsvorschrift wird ohne weiteres die Gefahr vermieden, daß zu wenig Reagens angewendet wird. Ein größerer Überschuß ist unschädlich.

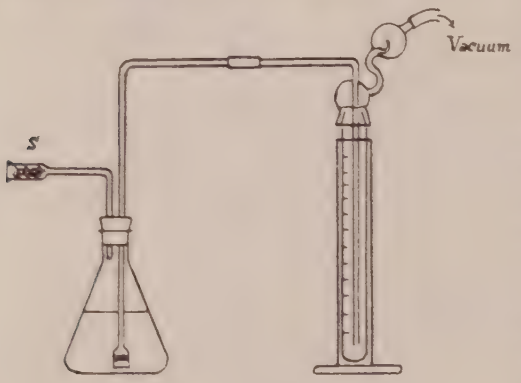

Abb. 7.

Zur Bereitung der Einheitslösung versetzten wir 19,6 ccm der rund 0,25 n-Reagenslösung (Kahlbaum) mit 2 ccm einer Lösung von etwa 1 mg Kaliumchlorid je Kubikzentimeter, ließen bis zum Ausfallen der Kristalle stehen (d. i. ungefähr 4 Stunden) und verdünnten mit 50 ccm destilliertem Wasser. Am folgenden Tag ist die Lösung gebrauchsfertig. Sie enthält einen kleinen Bodenkörper an Kaliumdipikrylaminat, der ihre Sättigung mit diesem Salz verbürgt. Eine Temperaturänderung von 1° C könnte der Löslichkeit entsprechend höchstens eine Änderung von 1 γ Kaliumniederschlag (Kaliumdipikrylaminat) im Kubikzentimeter hervorrufen. Für die Aufbewahrung und Entnahme der Einheitslösung fanden wir eine einfache Anordnung, die das sonst sehr lästige Entfernen des Bodenkörpers vor jeder Bestimmung durch Filtrieren der Lösung wesentlich vereinfacht. Aus einem 100-ccm-Erlenmeyerkolben, welcher uns zugleich als Vorratsflasche dient, saugen wir mittels eines Glasfrittenfilters die

Lösung unmittelbar in die graduierte 10-ccm-Mikrospritzflasche[1] (Abb. 7). Dabei läßt sich sehr einfach bei Erreichung der gewünschten Volumsmarke das Saugen abbrechen. Zum Schutz vor Verdunstung werden die freien Enden der Apparatur mit kurzen Glasstäbchen verschlossen. So aufbewahrt, ist die Einheitslösung immer gebrauchsfertig und steht vor allem immer im Gleichgewicht mit dem Bodenkörper, so daß sie für jede Temperatur an Kaliumsalz gesättigt ist. Bei *S* bringt man zweckmäßig ein Staubfilter an. Auch ist es von Vorteil, die Mikrospritzflasche in einen passenden Glaszylinder (Mensur) zu stellen, in den vorher etwas Watte gebracht worden ist.

Fällung.

Die Fällung wird am zweckmäßigsten in einem Berliner Porzellantiegel mit außen glasierter Bodenfläche[2] ausgeführt. Dieser wird vor der Fällung zusammen mit dem Filterstäbchen gegen ein gleichartiges „Gegengewicht"[3] auf der Mikrowaage gewogen. Die Analysensubstanz wird in Form fester Salze eingewogen. Man kann jedoch auch neutrale (auf der gewöhnlichen Analysenwaage eingewogene) Lösungen zur Trockne verdampfen. Die zur Fällung anzuwendende Reagensmenge richtet sich nach der Menge der vorhandenen Salze. Die festen Salze werden in der Einheitslösung gelöst, und zwar ist mindestens soviel zu verwenden, daß die Konzentration an Natrium 9 mg im Kubikzentimeter nicht übersteigt. Auf Grund unserer Versuchsergebnisse wird auf diese Weise ein Mitfallen von Natrium mit Sicherheit vermieden. In Fällen, wo die relative Kaliummenge größer ist, muß ferner beachtet werden, daß die Kaliumkonzentration von 400 γ im Kubikzentimeter nicht überschritten wird. Andernfalls fallen die Niederschläge rasch und kleinkristallin aus und können infolgedessen etwas Natriumsalz mitreißen.

Diese Gefahr wird bei Einhaltung der Arbeitsvorschrift automatisch vermieden, die besagt, daß der zunächst ausfallende Kaliumdipikrylaminatniederschlag bei Wasserbadtemperatur fast vollständig in Lösung gehen muß, widrigenfalls die Menge zugefügter Einheitslösung zu erhöhen ist. Da zu dem Lösen oft längeres Erwärmen erforderlich ist, anderseits aber sich die Milieukonzentration nicht ändern soll, erwärmten wir in diesem Falle auf dem *Reich-Rohrwig*schen Wasserbad,[4] wobei gleichzeitig eine sehr gut wirksame Kühlvorrichtung in Form eines um den oberen Teil der Tiegelwandung gewundenen Zinnrohres[5] für ständige Kondensation des Dampfes sorgte. Durch das rückfließende Wasser wird gleichzeitig eine Krustenbildung verhindert. War der Tiegel außerdem mit einem Uhrglas bedeckt, so konnte er lange Zeit ohne jeden Flüssigkeitsverlust erwärmt werden.

[1] *F. Hecht, W. Reich-Rohrwig* und *H. Brantner*, Z. analyt. Chem. **95**, 160 (1933), Abb. 22.

[2] Auf Bestellung durch die Berliner Porzellanmanufaktur erhältlich. Vgl. *F. Hecht*, Österr. Chemiker-Ztg. **40**, 244 (1937).

[3] *F. Hecht*, ebenda, 247.

[4] *W. Reich-Rohrwig*, Mikrochemie **12**, 189 (1933).

[5] *H. Ballczo*, Mikrochemie **26**, 252 (1939).

Vervollständigung der Kristallisation.

Aus vielen Versuchen ergab sich die Notwendigkeit, die Vollständigkeit der Fällung durch Kühlung, Rühren und längeres Stehen zu bewirken. Sind von dem anfänglich ausgefallenen Niederschlag infolge des Erwärmens auf dem Wasserbad nur mehr wenige Kristalle übrig, muß während ungefähr 7 Stunden, am besten in fließendem Wasser, gekühlt werden. Eiskühlung bot keinen Vorteil.

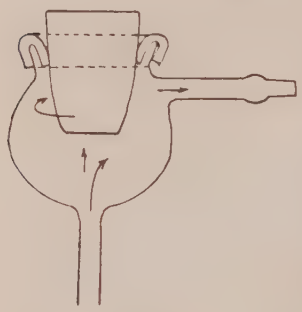

Abb. 8.

Eine einfache Apparatur für diesen Zweck, die uns gute Dienste leistete, zeigt Abb. 8. Die Rührung bewirkten wir durch gelegentliches Schwenken der ganzen Vorrichtung. In letzter Zeit verwendeten wir einen kleinen Apparat, der ohne Benützung eines Motors in wirksamer Weise die Möglichkeit gleichzeitiger Wasserkühlung und automatischer Rührung vereinigt.[1]

Nach der siebenstündigen Wasserkühlung ist noch ein langes Stehen bei Zimmertemperatur erforderlich. Bei dreitägigem Stehen erhielten wir ausnahmslos gute Resultate. Um ein Verdunsten und damit eine Volumsänderung und auch Krustenbildung zu vermeiden, brachten wir den Tiegel stets in eine mit Wasserdampf gesättigte Atmosphäre, indem wir neben den Tiegel in eine Glasdose ein mit Reagenslösung gefülltes kleines Becherglas stellten.

a b

Abb. 9.

Filtrieren und Waschen.

Man saugt langsam ab und achtet dauernd darauf, daß der obere Rand des Filterstäbchens nicht vom Filtrat überspült wird, da sonst Filtratanteile auf dem stufenförmigen Absatz haften bleiben (vgl. Abb. 9a) und so der Niederschlag vom Filtrat nicht vollständig getrennt werden kann. Diese vollständige Trennung ist notwendig, um ein Verdünnen des Waschäthers und damit teilweises Lösen des Niederschlages zu vermeiden. Es wird also gut abgesaugt, die Kristalle werden am Schluß abgepreßt, so daß der Niederschlag tatsächlich bis auf wenige Hundertstelkubikzentimeter vom Filtrat geschieden wird. Diese etwas unangenehme Vorsichtsmaßregel wird sich in Hinkunft vermeiden lassen, da die Berliner Porzellanmanufaktur auf Anregung des einen von uns Mikrofilterstäbchen von nebenstehender Bauart (Abb. 9b) erzeugen wird, wie dies bei den „Makro"-Filterstäbchen schon bisher der Fall war.

---

[1] *H. Ballczo*, Mikrochemie **26**, 248 (1939).

Man wäscht nunmehr wieder unter denselben Vorsichtsmaßregeln mit Einheitslösung. Letzteres ist aus folgendem Grunde notwendig. Bei dem großen Überschuß an Natriumsalz, für welchen Fall unsere Bestimmung vorzugsweise ausgearbeitet ist, bleibt mit den Resten des Filtrats auch ein wenig Natriumchlorid zurück (besonders da eine Umfällung erspart werden soll), das von Äther nicht mehr gelöst werden wurde. Gewöhnlich genügen 3 ccm Einheitslösung, um damit viermal zu waschen, indem man tropfenweise die Wandung des Tiegels abspült. Nachdem wieder alle Feuchtigkeit weggesaugt ist, wird das Magnesiumdipikrylaminat, das von der Einheitslösung herrührt, mit Äther herausgewaschen. Das Kaliumsalz, welches ebenfalls in der Einheitslösung gelöst war, fällt dabei nicht ins Gewicht.

Das erstemal wird die noch vorhandene Feuchtigkeit raschestens mit kleinen Portionen Äther fortgespült. Man saugt den Äther möglichst rasch ab und gibt auch immer nur ganz wenig davon zu, so daß er kein Wasser aufzunehmen und auch nichts vom Niederschlag zu lösen vermag. Hat man die Feuchtigkeit beseitigt — dies erfolgt sehr rasch —, so bringt man etwas mehr Äther in den Tiegel (etwa 3 ccm) und beginnt nun (nach Aufhebung des Vakuums), mit dem Filterstäbchen die Wandung des Tiegels von dem oft festhaftenden Magnesiumsalz durch wiederholtes Auf- und Abziehen zu reinigen. Hierauf wäscht man noch etwa dreimal mit Äther nach. Wichtig ist dabei immer, daß man nicht ganz trockensaugt. Andernfalls verdampft nämlich aller Äther sehr rasch, feuchte Luft wird nachgesaugt, die Tiegelwandungen kühlen sich ab und das Innere des Tiegels beschlägt sich mit der Luftfeuchtigkeit. Diese Feuchtigkeitshaut kann, da sie ja auch die Oberfläche der Kristalle bedeckt, sehr leicht etwas vom Niederschlag in Lösung bringen. Das Waschwasser hat bei weitem nicht diese stark lösende Wirkung, da es ja an Kaliumsalz gesättigt ist. Doch bildet das Waschen mit Äther trotzdem keine zu überschätzende Fehlerquelle, da man durch rechtzeitiges Aufheben des Vakuums das Absaugen der letzten Reste an Waschäther vermeiden kann. Man wird infolgedessen die ätherische Flüssigkeit nur langsam und in stetem Strome absaugen, so daß kein unerwartet rasches Trockensaugen zu befürchten ist.

Das Waschen ist beendet, wenn der Äther farblos abfließt. Mehrfache Versuche überzeugten uns, daß ein mehrmaliges Waschen mit Einheitslösung und darauffolgend mit trockenem Äther unter Berücksichtigung der eben erwähnten Vorsichtsmaßregeln keinerlei Gewichtsänderung der Niederschläge bewirkt.

Trocknen und Wägen.

Die Niederschläge werden bei 85 bis 95° C getrocknet, da sie bei höheren Temperaturen als 100° C das schöne Rot verlieren, sich dunkler färben und sich zu zersetzen beginnen.

Um nun möglichst rasch wägen zu können, ermittelten wir jene Mindestzeit, die zum Auskühlen unbedingt erforderlich ist. Diese beträgt für Berliner Tiegel („C_1") 30 Minuten. Der Tiegel wird zunächst während

der Hälfte dieses Zeitraumes auf einem Stahlblock belassen und hierauf in das Innere des Waagkastens gestellt. Dabei muß das Gefäß möglichst weit von den Waagschalen entfernt aufgestellt und die Waage „gelüftet" werden.

Die 30 Minuten Wartezeit beim Stehen des Tiegels an der Luft haben noch keine Feuchtigkeitsaufnahme zur Folge. Es dürfte sich hier um eine „passive Zeit" handeln, während deren Verlauf der Niederschlag noch keine Feuchtigkeit aufnimmt, sondern seine Wärme an die Umgebung abgibt. Erst wenn die Temperatur des Niederschlages unter die des Taupunktes gefallen ist, kann die Feuchtigkeitsaufnahme erfolgen.

Unter Berücksichtigung der eben ausführlich geschilderten Arbeitsweise erzielten wir auch bei einem Kalium-Natrium-Verhältnis 1:100 durchaus befriedigende Resultate, wie die nachstehenden Testanalysen zeigen:

Tabelle XV.

Nr.	Angewandt			K gefunden in γ	Fehler in %
	Absolute Menge an K in γ	K γ/ccm	Na γ/ccm		
98	444,5	45	4500	444,5	0,0
103	447,1	65	6500	448,2	+ 0,25
102	448,5	70	7000	442,7	— 0,9
110	848,0	200	8000	843,0	— 0,59
113	242,2	15	0	244,1	+ 0,79
118	877,5	400	8000	871,6	— 0,68

Für alle unsere Testversuche verwendeten wir eine Lösung, die 655,6 γ Kalium im Kubikzentimeter gelöst enthielt. Sie wurde im Tiegel auf der gewöhnlichen Analysenwaage eingewogen. Zur Vermeidung der während der Wägung stattfindenden Verdunstung wurde der Tiegel mit einem Uhrglas bedeckt gehalten; dabei nahm er bei 20° C in der Minute bloß um 0,1 mg ab. Bei einem halben Kubikzentimeter Probelösung und zwei Minuten Wägedauer beträgt der Fehler erst 0,04%. Die von reinem Wasser abweichende Dichte einer Lösung von 0,06 g Kalium (als Chlorid) in 100 ccm braucht nicht berücksichtigt zu werden, da die Abweichung sich innerhalb der Hundertstelprozente hält und daher unwesentlich ist; ebenso können Temperatur und Druck unberücksichtigt bleiben. Dagegen spielt der verschiedene Auftrieb von Gewichtsstücken und Lösung eine in Betracht kommende Rolle. Wir benützten daher zur genauen Ermittlung der Einwaage stets die Tafel 12 („Volumsbestimmung durch Auswägen") der bekannten „Logarithmischen Rechentafeln für Chemiker" von *F. W. Küster* (*W. Thiel*), unter Berücksichtigung der Temperatur. Unsere Testlösung wurde stets neben der Waage aufbewahrt, desgleichen ein Thermometer. Ohne Berücksichtigung dieser Verhältnisse wären Fehler bis zu 0,5% möglich.

Endgültige Arbeitsvorschrift zur Kalium-Natrium-Trennung.

Die Summe der Alkalichloride (ohne Cäsium und Rubidium — Lithiumdipikrylaminat ist sehr leicht löslich) werden der Näherungsformel ent-

sprechend in folgender Flüssigkeitsmenge bei Wasserbadtemperatur gelöst:

$$\text{mg } \frac{\text{NaCl} + \text{KCl}}{8} = \text{ccm „Einheitslösung“ (vgl. S. 336)}$$

(Gültigkeitsbereiche: K : Na von 1 : 10 bis 1 : 100;
40 bis 400 γ K/ccm und maximal 8000 γ Na/ccm).

Der zu Beginn auftretende Niederschlag von Kaliumdipikrylaminat soll so lange auf dem Wasserbad verbleiben, bis er sich fast vollständig aufgelöst hat, was gegebenenfalls durch weiteren Reagenszusatz bewirkt werden muß. Hierauf kühlt man die Fällung 7 Stunden[1] und läßt sie sodann noch 3 Tage stehen. Der gut abgesaugte Niederschlag wird in vier Anteilen mit insgesamt 3 ccm Einheitslösung und noch einige Male mit einigen Kubikzentimetern trockenen Äthers gewaschen (s. S. 339). Nach halbstündiger Trocknung bei 85 bis 95° C und einer halben Stunde Auskühlzeit kann der Niederschlag auf der Mikrowaage gewogen werden.

Zusammenfassung.

In dem Bestreben, eine nicht nur genügend exakte, sondern auch weitgehend selektive Mikro-Kaliumbestimmung zu finden, die es beispielsweise bei der Mikroanalyse von Mineralwässern gestatten sollte, das Kalium neben allen in Betracht kommenden Ionen unmittelbar zu bestimmen, überprüften wir die Kaliumfällung mit Dipikrylaminmagnesium.

Es gelang, die beträchtlichen experimentellen Schwierigkeiten vollständig zu überwinden, die sich bei der Anwendung dieser Methode überhaupt — insbesondere aber bei der Anwendung auf kleine Substanzmengen — ergaben, und die Vorschrift für eine exakte Mikro-Kaliumbestimmung auszuarbeiten.

Als erster und wichtigster weiterer Schritt im Hinblick auf das eingangs erwähnte Ziel wurde ferner die Fällung des Kaliums mit diesem Reagens neben weit vorherrschenden Natriummengen untersucht. Auch hier konnte der Weg gezeigt werden, der eine genügend sichere und exakte Mikrobestimmung des Kaliums noch neben der hundertfachen Natriummenge in verhältnismäßig einfacher Weise gestattet.

Summary.

In the endeavour to discover a micro method for the determination of potassium which should not only be sufficiently accurate, but also selective enough to permit of the determination of this element in mineral waters in the presence of all the usual accompanying substances, an examination was made of the method of precipitating potassium with magnesium dipicrylaminate.

[1] Unter Verwendung der an anderer Stelle beschriebenen Vorrichtung: *H. Ballczo*, Mikrochemie **26**, 248 (1939).

It was found possible to surmount the considerable experimental difficulties inherent in this method—especially when only small amounts of substance are in question—and to devise a procedure for the accurate micro-determination of potassium.

As an important further step towards the attainment of the above-mentioned object, the precipitation of potassium by the reagent in the presence of a large excess of sodium was investigated; in this instance also a procedure can be given whereby a sufficiently reliable and exact micro-determination of potassium may be carried out relatively simply in the presence of a hundred-fold excess of sodium.

Résumé.

Nous avons examiné la précipitation du potassium avec dipicrylamino-magnésium dans l'effort de trouver un micro-dosage du potassium non seulement suffisamment exact mais aussi assez sélectif, qui permettra de doser directement le potassium, par exemple dans les eaux minérales auprès d'autres ions présents.

On réussit a surmonter les difficultés expérimentelles considérables, qui s'opposent a l'application de cette méthode en général — en particulier à l'application à des petites quantités de substance — et à élaborer ainsi des instructions pour un micro-dosage exact du potassium.

On a examiné d'abord la précipitation du potassium avec ce réactif, la quantité du sodium étant bien dominante, comme premier essais en égard du but proposé au commencement. Il était possible de trouver une modification de la méthode, qui permet d'effectuer assez sûrement et exactement une micro-détermination du potassium d'une manière relativement simple, même quand le contenu en sodium excède celui du potassium de cent fois.

Aus dem Universitäts-Institut für Nahrungsmittelchemie in Frankfurt a. M.
Vorstand: Dozent Dr. ing. habil. Dr. phil. *W. Diemair*.

Erfahrungen über die Bestimmung kleiner Arsenmengen.

Von

W. Diemair und **H. Fox.**

(Eingelangt am 19. Dezember 1938.)

Angeregt durch die Nachfrage öffentlicher Untersuchungsanstalten nach brauchbaren Verfahren zur Bestimmung kleiner Arsenmengen, wurden in jüngster Zeit verschiedene, bereits bekannte Methoden nachgeprüft und zur besonderen Verwendung in der Weinanalytik verbessert. Grundsätzlich ist bei der Frage nach der Brauchbarkeit und nach dem Wert eines Verfahrens in der Weinanalytik zu beachten, daß dieses schnell und weitgehend genau auch von einem weniger erfahrenen Prüfer durchgeführt werden und in Reihenversuchen Verwendung finden kann. Von großer Wichtigkeit ist also die Frage nach einem Verfahren zur quantitativen Erfassung des Arsens in Wein. Unter diesen Gesichtspunkten betrachtet, kam aus der großen Zahl der veröffentlichten Methoden für diesen Zweck, neben den Verfahren von *J. Burkard* und *W. Wullhorst*[1], die Methode von *J. Gangl* und *J. Vázquez Sánchez*[2] in Frage, welche, hinreichend genau und leicht ausführbar, zuerst allen Anforderungen zu genügen schien. Trotz der einfachen Handhabung haben sich aber die von den genannten Autoren angegebenen Ergebnisse in ihrer Genauigkeit nicht bestätigen lassen. Es konnte, gestützt auf umfassende Versuchsreihen mit reinen Arseniklösungen, der eine von uns[3] auf die Unsicherheit und schwankende Genauigkeit des Verfahrens hinweisen. Es hat sich in diesen Versuchsreihen deutlich gezeigt, daß es einer größeren analytischen Erfahrung und Handfertigkeit bedarf, um überhaupt brauchbare Ergebnisse zu erzielen. Unter der Voraussetzung dieser analytischen Fertigkeit lassen sich aber trotzdem Fehler nicht vermeiden, die scheinbar in der Versuchsmethodik selbst liegen.

Es konnte gezeigt werden, daß es nicht gelingt, das Arsen bzw. den gebildeten Arsenwasserstoff vollkommen aus dem Entwicklungsgefäß auszutreiben. Selbst bei Abänderung der Versuchsanstellung: längeres

[1] *J. Burkard* und *W. Wullhorst*, Z. Unters. Lebensmittel **70**, 308 (1935).
[2] *J. Gangl* und *J. Vázquez Sánchez*, Z. analyt. Chem. **98**, 92 (1934).
[3] *W. Diemair* und *J. Waibel*, Z. Unters. Lebensmittel **72**, 223 (1936); Chem. Zbl. **1938 II**, 2741.

Kochen der Lösung, Einleiten von Wasserstoff, genaue Einstellung des Wasserstoffdruckes und damit der Strömungsgeschwindigkeit, konnten die von *J. Gangl* und *J. Vázquez Sánchez* gefundenen Ergebnisse nicht bestätigt werden. Auch eine geringfügige Veränderung der Apparatur, welche eine bessere und einfachere Zuleitung des Gases ermöglichte, wirkte sich auf die Ergebnisse nur unwesentlich aus; es wurde hier die Beobachtung gemacht, daß mehr oder minder kleine Arsenmengen im Destillationsgefäß zurückbleiben, welche nach dem Verfahren von *P. Berg* und *S. Schmechel*[1] noch gut erfaßt werden konnten.

Experimenteller Teil.

Es ist also offensichtlich, daß mit den genannten Schwierigkeiten die Brauchbarkeit der Methode von *J. Gangl* und *J. Vázquez Sánchez* in ihrer ursprünglichen Fassung für die weinanalytische Praxis in Frage gestellt ist. Die vorliegende Arbeit verfolgte nun den Zweck, zu überprüfen, inwieweit es durch Abänderung der Versuchsvorschrift gelingt, diese für praktische Verwendung nutzbar zu machen.

Die erste Versuchsreihe galt der Überprüfung der von *W. Diemair* und *J. Waibel*[2] gefundenen Ergebnisse, wobei die Versuchsanstellung in bekannter Weise erfolgte.[3]

Tabelle I. Bestimmung von Arsen in reinen Arseniklösungen.

Versuch Nr.	Angewandte Menge Zinkgrieß g	Vorgelegte Menge Arsen γ	Gefundene Menge Arsen γ	Fehlbetrag an Arsen γ	Gefundene Menge Arsen im Rückstand γ	Gesamt-Arsenwert: Spalten 4 + 6 γ
1	2	3	4	5	6	7
1	3,0	20	17,40	2,60	3,0	20,40
2	3,0	20	18,00	2,00	2,0	20,00
3	3,0	25	21,30	3,70	5,0	26,30
4	3,0	20	16,50	3,50	2,5	19,00
5	3,0	25	20,40	4,60	4,0	24,40
6	3,0	25	22,50	2,50	3,0	25,50
7	3,0	25	22,32	2,68	+	22,32
8	3,0	25	19,56	5,44	4,0	23,56
9	3,0	25	21,90	3,10	2,5	24,40
10	5,0	30	23,40	6,60	6,0	29,40
11	5,0	30	24,00	6,00	5,0	29,00
12	5,0	40	32,70	7,30	6,0	38,70
13	5,0	40	35,40	4,60	2,0	37,40
14	5,0	40	34,92	5,08	5,0	39,90
15	5,0	50	44,40	5,60	6,0	50,40
16	5,0	50	43,20	6,80	7,0	50,20

[1] *P. Berg* und *S. Schmechel*, Chemiker-Ztg. **57**, 262 (1933).
[2] *W. Diemair* und *J. Waibel*, a. a. O.
[3] Vgl. *W. Diemair* und *J. Waibel*, a. a.

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß nach *J. Gangl* und *J. Vázquez Sánchez* sich etwa 70 bis 90% des vorgelegten Arsens erfassen lassen. Diese Beobachtungen stehen also in Übereinstimmung mit denjenigen von *W. Diemair* und *J. Waibel*, welche gleichfalls im Destillationsgefäß Arsenmengen in der vorstehend beschriebenen Größenordnung feststellen konnten.

Diese Versuchsergebnisse ließen keinen Zweifel darüber, daß die Fehlerquellen im wechselnden Wasserstoffdruck, in der unregelmäßigen Strömungsgeschwindigkeit, in der unvollständigen Arsenwasserstoffentwicklung und in der Titrationsweise selbst zu suchen waren. Um den Wasserstoffdruck genau einstellen zu können, verwendeten wir eine mit Feinventil versehene Wasserstoffbombe, womit Gasstrom und Gasdruck genau regulierbar waren.

Durch Zusatz einer 2%igen Platinchloridlösung als Katalysator wurde eine bessere und vollständigere Bildung von Arsenwasserstoff erreicht; dieser wurde bei gleichzeitigem, 15 Minuten langem Durchleiten von Wasserstoff und unter Einhaltung der sonst üblichen Versuchsbedingungen übergetrieben. Die Ergebnisse unter Berücksichtigung dieser Versuchsanordnung bringt die Versuchsreihe II.

Tabelle II. Bestimmung von Arsen in reinen Arseniklösungen.

Versuch Nr.	Angewandte Menge Zinkgrieß g	Vorgelegte Menge Arsen γ	Gefundene Menge Arsen γ	Fehlbetrag an Arsen γ	Fehler in Hundertteilen
1	2	3	4	5	6
1	3,0	5,0	5,58	+ 0,58	11,6
2	3,0	5,0	3,36	— 1,64	32,8
3	3,0	10,0	9,00	— 1,00	10,0
4	3,0	15,0	13,20	— 1,80	12,0
5	3,0	25,0	24,00	— 1,00	4,0
6	3,0	30,0	27,60	— 2,40	8,0
7	5,0	40,0	36,60	— 3,40	8,5
8	5,0	50,0	46,80	— 3,20	6,4
9	5,0	50,0	46,20	— 3,80	7,6
10	5,0	50,0	44,70	— 5,30	10,6

Der mittlere Fehler beträgt 11,0%.

Trotz dieser wesentlichen Verbesserung der Versuchsergebnisse zeigt sich aber immer noch eine verhältnismäßig hohe und wechselnde Fehlergrenze. Der Gedanke, daß daran nur die *Titrationsweise* schuld sein könnte, lag nahe. Es stellte sich nämlich heraus, daß trotz sorgfältiger Zubereitung der Jodmonochloridlösung immer geringe, aber meßbare Mengen freien Jods sich bilden. Diese Tatsache wirkt solange *nicht* störend auf das Endergebnis, als das in der Jodmonochloridlösung vorhandene freie Jod in einem Blindversuch austitriert wird; mit diesem Blindversuch

kommt aber eine Unsicherheit in das Verfahren, wie aus den angeführten Versuchsreihen deutlich hervorgeht. Es läßt sich nämlich trotz Anwendung von Feinbüretten und Einhaltung genauer Titrationsbedingungen (Zeit und Temperatur!) in keinem Fall ein übereinstimmender Wert bei der Titration der freien Jodmengen in den beiden Kölbchen erreichen. Wie Tabelle III zeigt, sind die Unterschiede der freigewordenen Mengen an Jod so groß, daß sie sich merklich auf die Genauigkeit des Endwertes auswirken. Es wurden in jedes Kölbchen die in der Analyse benötigten Mengen Jodmonochloridlösung, Kaliumcyanidlösung und Salzsäure eingemessen und das ausgeschiedene Jod nach Ablauf einer Viertelstunde titriert.

Tabelle III. Titrationsversuche.

Versuch Nr.	Kölbchen 1: verbraucht ccm KJO_3	Kölbchen 2: verbraucht ccm KJO_3	Differenz ccm KJO_3	Entspricht Arsen γ
1	0,12	0,19	0,07	4,2
2	0,21	0,13	0,08	4,8
3	0,12	0,19	0,07	4,2
4	0,08	0,16	0,08	4,8
5	0,16	0,09	0,07	4,2
6	0,06	0,16	0,10	6,0
7	0,08	0,17	0,09	5,4

Diese Fehlermöglichkeit kann nur dadurch ihre Erklärung finden, daß die Konzentration der Jodmonochloridlösung einerseits und der $^1/_{1000}$ m-Kaliumjodatlösung anderseits in einem so ungünstigen Verhältnis zueinander stehen, daß selbst die Fehler der verwendeten Feinbüretten sich merklich auf die Genauigkeit auswirken müssen; bei den sehr geringen Arsenmengen, welche bestimmt werden, spielt aber diese Ungenauigkeit eine wesentliche Rolle.

Wir vereinfachten die Titration dadurch, daß wir in der austitrierten Blindversuchslösung (Jodmonochloridlösung) den gebildeten Arsenspiegel in Lösung brachten. Wir verfuhren dabei so, daß die zur Lösung des Arsenspiegels notwendige Menge Jodmonochlorid in ein Kölbchen eingemessen wurde, dazu wurden 1,5 ccm Salzsäure (1 + 1) und 1,0 ccm 10%ige Kaliumcyanidlösung zugegeben. Nach $^1/_4$stündigem Stehenlassen wurde, unter Zugabe einiger Tropfen Tetrachlorkohlenstoff, das vorhandene Jod austitriert; dabei wurde die Lösung vollkommen farblos. Wird nun der Arsenspiegel in dieser Lösung gelöst, so scheidet sich die dem Arsen äquivalente Menge Jod aus, welche nunmehr austitriert werden kann. Die bei dieser Versuchsanstellung einsetzende Reaktion zwischen Jodmonochlorid und Kaliumcyanid in saurer Lösung ist ohne Einfluß auf die Löslichkeit des Arsenspiegels.

Die durch die Veränderung der Titrationsmethode verbesserten Analysenergebnisse zeigt Tabelle IV. Hier kommt deutlich zum Ausdruck, daß durch die Abänderung der Versuchsmethode die Herabsetzung des mittleren Versuchsfehlers von 10,1% auf 4,5% gelingt.

Tabelle IV.

Versuch Nr.	Angewandte Menge Zinkgrieß g	Vorgelegte Menge Arsen γ	Gefundene Menge Arsen γ	Fehlbetrag an Arsen γ	Fehler in Hunderttteilen
1	3,0	5,0	4,80	− 0,20	4,0
2	3,0	5,0	5,10	+ 0,10	2,0
3	3,0	10,0	9,12	− 0,88	8,8
4	3,0	10,0	9,30	− 0,70	7,0
5	3,0	10,0	9,48	− 0,52	5,2
6	3,0	15,0	14,34	− 0,66	4,4
7	3,0	20,0	19,20	− 0,80	4,0
8	3,0	20,0	19,80	− 0,20	1,0
9	3,0	25,0	24,30	− 0,70	2,8
10	5,0	30,0	28,80	− 1,20	4,0
11	5,0	30,0	28,20	− 1,80	6,0
12	5,0	40,0	37,80	− 2,20	5,5

Der mittlere Fehler beträgt 4,5%.

Die folgenden Versuchsreihen, welche mit *Weinen*[1] durchgeführt wurden (Tabelle V), lassen erkennen, daß es durch die neue abgeänderte Bestimmungsmethode gelingt, das Arsen bis auf eine *konstante* Fehlergrenze quantitativ auch in Weinen zu erfassen.

Tabelle V. Bestimmung von Arsen in Wein.

Versuch Nr.	Wein ccm	Angewandte Menge Zinkgrieß g	Gefundene Menge Arsen γ
1	1	5,0	11,40
2	1	5,0	11,70
3	1	5,0	11,40
4	2	5,0	21,48
5	2	5,0	23,40
6	2	5,0	24,60
7	2	5,0	24,00
8	3	5,0	36,60
9	3	5,0	36,00
10	3	5,0	36,30
11	3	5,0	37,20

[1] Der Wein enthält 12 mg As im Liter, die ihm zum Zwecke der Untersuchung in Form von Arsenik zugesetzt wurden.

Zusammenfassung.

Betrachtet man zusammenfassend die vorstehenden Versuchsergebnisse, so ergibt sich:

1. daß es gelingt, durch Abänderung der Versuchsanstellung den Wasserstoffstrom gleichmäßig zu regulieren:

2. daß der gebildete Arsenwasserstoff durch Verwendung von Platinchlorid als Katalysator vollständig aus dem Entwicklungsgefaß übergetrieben wird:

3. daß bei Verwendung der austitrierten Jodmonochloridlösung zur Auflösung des gebildeten Arsenspiegels die Unsicherheit der ursprünglich angegebenen Titrationsweise weitgehend verringert wird.

Summary.

The following conclusions may be drawn from the data given in this paper:

1. The evolution of hydrogen can be uniformly regulated under the conditions of experiment.

2. The complete expulsion from the generating vessel of the arsine formed by the employment of platinic chloride as catalyst is attained.

3. By employing the titrated iodine monochloride solution for dissolving the arsenic mirror, the uncertainty attaching to the method of titration originally given is considerably diminished.

Résumé.

On peut resumer les résultats des expériences du travail présent sur le dosage de petites quantités d'arsenic:

1° qu'il est possible de regulariser l'hydrogène proportionnement par une exécution convenable des expériences.

2° que l'hydrogène arsenie peut être chasse complètement du vaisseau à développement en employant de chlorure de platine comme catalysateur.

3° qu'on peut diminuer l'insürete du procede de titrage indiqué plus tôt en utilisant la solution titree du monochlorure d'iode comme dissolvant de la tache d'arsenic (Arsenspiegel) formée.

Aus der Anstalt für Pflanzenbau und Pflanzenzucht der Universität Jena.
Vorstand: Prof. Dr. *W. Brouwer.*

Ein einfaches Verfahren zur Ammoniakbestimmung in Ab- und Drainagewässern.

Von

E. Funck.

(Eingelangt am 30. Dezember 1938.)

Bei der Untersuchung und Beurteilung von Ab- und Drainagewässern ist es unter Umständen von Wichtigkeit, neben dem Gesamtstickstoff auch den Ammoniakgehalt zu bestimmen (z. B. bei Versuchen, inwieweit eine Veränderung des Stickstoffgehaltes durch die Luft bei der Verregnung der Abwässer eintritt). Da beträchtliche Mengen organischer Stoffe störend wirken, muß man vor der photometrischen oder maßanalytischen Bestimmung die Flüssigkeit, z. B. unter Zusatz von Magnesiumoxyd, abdestillieren. Hierdurch wird die ganze Operation ziemlich umständlich und zeitraubend.

Man kann aber die langwierige Destillation umgehen und doch für die Praxis hinreichend gute Ergebnisse erzielen, wenn man nach dem folgenden Verfahren arbeitet.

Es ist allgemein bekannt,[1] daß Ammoniumsalze in wäßriger Lösung *quantitativ* und *sehr schnell* mit Formaldehyd reagieren. Es bilden sich dabei Hexamethylentetramin und die entsprechende Säure. Z. B.:

$$2\,(NH_4)_2SO_4 + 6\,HCHO = (CH_2)_6N_4 + 6\,H_2O + 2\,H_2SO_4.$$

Die anfangs neutrale Lösung reagiert nun sauer und man kann sehr leicht den der Ammoniakmenge äquivalenten Säuregehalt durch Titration mit Alkalilauge von passender Konzentration und Phenolphthalein als Indikator bestimmen.

Unter anderen hat *H. G. Bennet*[2] diese Reaktion für die vereinfachte Stickstoffbestimmung nach *Kjeldahl* angewendet.

---

[1] *A. Rouchèse*, J. Pharmac. Chim. **25**, 611 (1907); Bull. Soc. chim. France [4] **3**, 362 (1908); vgl. auch Z. analyt. Chem. **49**, 59 (1910).

[2] *H. G. Bennet*, Chem. et Ind. **28**, 291 (1909); durch Bull. Soc. chim. France [4] **6**, 1134 (1909); vgl. auch Z. analyt. Chem. **50**, 716 (1911).

Um diese Reaktion zur Ammoniakbestimmung bei Abwässern anwenden zu können, muß man vorher die zu untersuchende Wassermenge von der störend wirkenden Kohlensäure befreien. Da die Neutralisation mit Mineralsäuren und das Auskochen aber auch zeitraubend sind (man muß mindestens eine dreiviertel Stunde lang kochen, um gut reproduzierbare Werte zu bekommen!), fällt man die Kohlensäure mit Bariumchlorid in alkalischer Lösung aus.

Ausführung der Bestimmung.

Man mißt 100 ccm des zu untersuchenden Wassers in einen Meßkolben von 200 ccm Inhalt ab, fügt 10 ccm 10%ige Bariumchloridlösung und 10 ccm $^1/_5$ n-Natronlauge mit einigen Tropfen Phenolphthalein dazu, füllt mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf, schüttelt kräftig durch und läßt absetzen. (Bei stark gefärbten Abwässern fügen wir zum Entfärben vor der Ausfällung etwa 2 g „Esbit"-Kohle hinzu.) Das Gemisch der Barium- und Calciumcarbonate bzw. -sulfate setzt sich außerordentlich schnell ab. Nach einigen Minuten filtriert man die fast klare rote Flüssigkeit durch ein *trockenes* Faltenfilter in ein Becherglas oder einen trockenen Erlenmeyerkolben. Dann pipettiert man 100 ccm von der Mischung ab, neutralisiert genau mit $^1/_{10}$ n-Salzsäure, fügt 5 ccm Formaldehydlösung D. A. B. 6 hinzu und titriert mit $^1/_{20}$ n-Natronlauge bis zur bleibenden Rosafärbung (A ccm $^1/_{20}$ n-Natronlauge), dann setzt man noch 5 ccm Formaldehydlösung hinzu und titriert den Säuregehalt des zusätzlichen Formaldehyds (a ccm; a gewöhnlich 0,1 bis 0,03 ccm $^1/_{20}$ n-NaOH).

Die *Bestimmung dauert* bei einiger Übung *10 bis 12 Minuten*.

Berechnung.

1 l Wasser enthält 17,03 (A — a) mg NH_3. Aus den zahlreichen ausgeführten Bestimmungen seien einige Ergebnisse angeführt, die nach der Formaldehydmethode (I) und nach der Destillationsmethode (II) erhalten wurden:

	I. mg NH_3	II. mg NH_3
1. Drainagewasser	19,60	19,80
2. „	19,30	19,28
3. Abwasser	44,71	44,73
4. „	56,10	56,18
5. „	96,04	95,92
6. „	63,14	63,20

Zusammenfassung.

Die Umsetzung zwischen Ammoniak und Formaldehyd eignet sich auch zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks ohne Destillation

in Ab- und Drainagewassern. Die Werte werden allerdings nur dann zufriedenstellend, wenn nach der angegebenen Methode die störende Kohlensäure entfernt wird.

Summary.

The reaction between ammonia and formaldehyde is also suitable for the determination of ammonia in effluents and waste water without previous distillation. In order to obtain satisfactory results it is, however, necessary to remove the interfering carbon dioxide by the method described in the text.

Résumé.

La réaction entre l'ammoniaque et le formaldéhyde est apte à la détermination quantitative de l'ammoniaque sans distillation dans des eaux industrielles et dans des eaux de drainage. Les valeurs obtenues sont satisfaisantes seulement en travaillant suivant la méthode, développée ci-dessus, en enlevant le dioxyde de carbone, qui entrave.

Fortlaufende Literaturübersicht über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes.[1]

Von

Edith Nadler, Wien.

I. Anorganische (präparative und analytische) Chemie.[2]

Ashley, S. E. Qu. (General Electric Company, Pittsfield, Mass.): Spectrophotometric methods in modern analytical chemistry. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 72 (1939).

Benedetti-Pichler, A. A., Crowell, W. R. und *Donahoe, C.* (Chemistry Department, New York University, New York, N. Y.): Qualitative separations on a micro scale. Separations in the alcaline earth group. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 117 (1939). Eine Reihe von Mikrophotographien.

Bodnár, J., Szép, E. und *Cieleszky, W.* (Medizinisch-Chemisches Institut der Universität Debrecen [Ungarn]): Über die titrimetrische Bestimmung sehr kleiner Arsenmengen auch bei Gegenwart von Antimon. Z. analyt. Chem. **115**, 412 (1939).

Caley, E. R. und *Baker*, jr., *A. L.* (Princeton University, Princeton, N. Y.): Sensitivity of the carbonate test for lithium. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 101 (1939).

Chatterjee, R. (St. Joseph's College, Darjeeling): Oxalenediamidoxime. Part I. Estimation of Nickel. J. Indian chem. Soc. **15**, 608 (1938). Mikrobestimmung möglich; quantitative Trennung von Kobalt und Nickel bei geringen Kobaltkonzentrationen.

Duval, Cl. und *Mazars, G.* (keine Ortsangabe): Microdosage des ions halogénés. Test d'acidoalcalose. C. R. Acad. Sci. **208**, 579 (1939).

Evans, B. S. (keine Ortsangabe): A new process for the separation of selenium and its determination in lead alloys. Analyst **64**, 87 (1939).

[1] Umfaßt die Literatur des Zeitraumes vom 1. bis 25. März 1939.

[2] *Durchgesehen werden vor allem:* Mh. Chem.; Ber. dtsch. chem. Ges.; Z. anorg. allg. Chem.; Z. analyt. Chem.; Z. physik. Chem.; Angew. Chem.; Chemiker-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; J. prakt. Chem.; Naturwiss.; Helv. chim. Acta; Rec. Trav. chim. Pays-Bas; Chem. Weekbl.; Analyst; J. chem. Soc. London; Nature; C. R. Acad. Sci.; Bull. Soc. Chim. France; Gazz. chim. Ital.; J. Amer. chem. Soc.; Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed.; J. Indian chem. Soc.; Bull. chem. Soc. Japan; J. Soc. chem. Ind. Japan; Tôhoku Sci. Rep., I. Ser.; Inst. Phys. Chem. Research, Japan, Sci. Papers.

Herzfeld, E. (Chemisches Institut der königlichen Universität Genua): Über zwei neue spezifische Cerreaktionen. Z. analyt. Chem. **115**, 421 (1939).

Kawe, A. (Stuttgart) (Physikalisch-chemisches Institut der Universität Leipzig): Über die Empfindlichkeit der Kaliumreaktion nach *de Koninck* und die Höhe des K_2O-Faktors bei der Mikrokaliumbestimmung nach *Kramer* und *Tisdall*. Z. analyt. Chem. **115**, 385 (1939).

Kolthoff, I. M. und *Bendix, G. H.* (University of Minnesota, Minneapolis, Minn.): Determination of potassium with hexanitrodiphenylamine (dipicrylamine) reagent. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 94 (1939).

Lantz, R. (keine Ortsangabe): Procédé colorimétrique pour la recherche de petites quantités d'acide nitrique. Bull. Soc. Chim. France [5], **6**, 279 (1939).

Wiese, A. C. und *Johnson, S. C.* (Department of Biochemistry, College of Agriculture, University of Wisconsin, Madison): A new method for the microdetermination of manganese in biological materials. J. biol. Chemistry **127**, 203 (1939).

Neuberger, A. (Institut für Boden- und Pflanzenbaulehre der Universität Bonn): Titrationen mit polarometrischer Endpunktsanzeige. Z. analyt. Chem. **116**, 1 (1939). Halbmikroversuche.

Owens, J. S. (The Dow Chemical Company, Midland, Mich.): Spectrographic methods of trace analysis. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 59 (1939).

Pierson, G. G. (720 West Main St., Landsdale, Penn.): The use of mercurous chloride. For the separation, detection and estimation of easily reduced elements. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 86 (1939).

Ringbom, A. und *Sundmann, F.* (Åbo [Finnld.], Chemisches Institut der Åbo-Akademie): Über die Genauigkeit der kolorimetrischen Analysenmethoden II. Z. analyt. Chem. **115**, 402 (1939).

Sagortschew, B. (Sofia, Chemisches Institut der Universität): Über die Untersuchungen von Fällungsvorgängen, bei denen sich Wismut- und Bleiionen beteiligen, mit Hilfe der entsprechenden radioaktiven Isotope. Z. analyt. Chem. **116**, 21 (1939).

Szép, E. und *Cieleszky, W.* (Gerichtlich-chemisches Laboratorium des Medizinisch-chemischen Institutes der Universität Debrecen [Ungarn]): Einfache Apparatur zur Bestimmung von Arsenspuren auch in Anwesenheit von Antimon. Z. analyt. Chem. **116**, 34 (1939).

Torrance, S. (The Sir John Cass Technical Institute, Aldgate, E. C. 3): The electrolytic separation of cobalt from nickel by deposition as cobaltic oxide. Analyst **64**, 109 (1939).

Wichmann, H. J. (Food and Drug Administration, U. S. Department of Agriculture Washington, D. C.): Isolation and determination of traces of metals. The dithizone system. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 66 (1939).

White, C. E. (University of Maryland, College Park, Md.): Fluorescent analysis of inorganic materials. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 63 (1939).

II. Physikalisch-chemische und physikalische Methoden.[1]

Grüntzig, W. (Dresden, 2. Volksschule): Über die Schmelzpunktsalternation der höheren einsäurigen Triglyceride. Z. anorg. allg. Chem. **240**, 313 (1939). Vergrößerungen.

Jentschke, W. und *Prankl, F.* (Wien, Vereinigtes I. u. II. Physikalisches Institut der Universität): Untersuchungen der schweren Kernbruchstücke beim Zerfall von neutronenbestrahltem Uran und Thorium. Naturwiss. **27**, 134 (1939).

Krause, A. (Institut für Anorganische Chemie der Universität Posen in Polen): Aktivierung des röntgenographisch amorphen Eisen(III)-hydroxyd-„Ferments" durch Spuren $Cu(OH)_2$. Amorphe und kristallisierte Oxydhydrate und Oxyde (52. Mitteilung): mitbearbeitet von *Alicja Turowska* und *Ludwina Kwintkiewiczowna*. Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 637 (1939).

Losana, L. (Torino, Istituto di Chimica Generale ed Applicata del R. Politechnico): Variazioni di volume degli elementi all'atto della fusione. Nota II. Gazz. chim. Ital. **68**, 836 (1938). Mikrophotographien.

Rittenberg, D., Keston, A. S., Roseburg, F. und *Schoenheimer, R.* (Department of Biological Chemistry, College of Physicians and Surgeons, Columbia University, N. Y.): Studies in protein metabolism. II. The determination of nitrogen isotopes in organic compounds. J. biol. Chemistry **127**, 291 (1939).

Weibke, F. und *Hesse, E.* (Hannover, Technische Hochschule, Institut für Anorganische Chemie; Stuttgart, Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung): Über die Legierung des Galliums mit Gold. Z. anorg. allg. Chem. **240**, 289 (1939). Vergrößerungen.

III. Organische Chemie (präparativ und analytisch).[2]

Bell, D. J. und *Harrison, K.* (The Biochemical Laboratory, Cambridge): A micromethod for the determination of the *iso*-propylidenegroup in sugar derivatives. J. chem. Soc. London **1939**, 350. Beschreibung einer Apparatur.

Brown, W. G. (Department of Chemistry, University of Chicago): Microseparations by chromatographic adsorption on blotting paper. Nature **143**, 377 (1939).

Ganguly, S. C. (Chemical Laboratory, B. E. College, Shibpur, Howrah): On the estimation of fumaric and maleic acids. J. Indian chem. Soc. **15**, 611 (1938).

Ghosh, B. N. und *De, S. S.* (University College of Science and Technology, Calcutta): Proteins of rattle-snake venom. Nature **143**, 380 (1939).

Gstirner, F. (Honnef a. Rhein): Chemische Bestimmungsmethoden des Vitamins C. Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **80**, 1 (1939). Eine Zusammenfassung.

---

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Die unter I angeführten Zeitschriften.

[2] *Durchgesehen werden vor allem:* Liebigs Ann. Chem. und alle unter I angeführten Zeitschriften mit Ausnahme von Z. anorg. allg. Chem. Siehe auch unter IV, VI, VII.

Gstirner, F. (ebenda): Chemische Bestimmungsmethoden des Vitamins C. Fortsetzung. Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **80**, 22 (1939).

Gstirner, F. (ebenda): Chemische Bestimmungsmethoden des Vitamins C. Fortsetzung. Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **80**, 34 (1939).

Iddles, H. A., Low, A. W., Rosen, B. D. und *Hart, R. J.* (University of New Hampshire, Durham, N. H.): Determination of carbonyl compounds by means of 2,4-dinitrophenylhydrazine. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 102 (1939).

Kelsey, F. E. (Department of Biochemistry and Pharmacology, School of Medicine and Dentistry, The University of Rochester, New York): Determination of cholesterol. J. biol. Chemistry **127**, 15 (1939).

Kon, G. A. R. (keine Ortsangabe): Microtechnique in organic chemistry. Nature **143**, 442 (1939). Ein Aufsatz.

Raymond, W. D. (Medical Laboratory, Dar es Salaam): The m-dinitrobenzene reaction of ouabain and its application to the examination of East African arrow poison. Analyst **64**, 113 (1939).

Ross, W. F. (Research Laboratory of Organic Chemistry of the Massachusetts Institute of Technology, Cambridge): The heme-globin linkage of hemoglobin. II. The molecular weight of the product from carboxyhemoglobin. J. biol. Chemistry **127**, 179 (1939).

Ripan-Tilici, R. und *Cristea, F.* (Hygienisches Institut der Universität Cluj, Rumänien): Konduktometrische Mikrobestimmung von Nikotin in Tabakdestillaten. Z. Unters. Lebensmittel **77**, 283 (1939).

Schmidt, E. G. (University of Maryland, School of Medicine, Baltimore, Md.): Reaction between amines and sodium 1,2-naphtochinone-4-sulfonate. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 99 (1939).

Schneider, F. und *Foulke, D. G.* (Trinity College, Hartford, Conn., and School of Chemistry, Rutgers University, New Brunswick, N. Y.): Microtechnique of organic qualitative analysis. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 111 (1939).

Strain, H. H. (Carnegie Institution of Washington, Division of Plant Biology, Stanford University, California): Carotene. XI. Isolation and detection of α-carotene and the carotenes of carrot roots and of butter. J. biol. Chemistry **127**, 191 (1939).

Todd, W. R., Vreeland, Johanna, Myers, Jane und *West, E. S.* (Department of Biochemistry, University of Oregon, Medical School, Portland): A rapid micromethod for the quantitative estimation of sugar alcohols. J. biol. Chemistry **127**, 269 (1939).

IV. Biochemie (Mensch und Tier).[1]

Axelrod, A. E. und *Elvehjem, C. A.* (Department of Biochemistry, University of Wisconsin, Madison, Wisconsin): Effect of nicotinic acid deficiency on the cozymase content of tissues. Nature **143**, 281 (1939).

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Z. physiol. Chem.; Biochem. Z.; Biochemical J.; Bull. Soc. Chim. biol.; C. R. Soc. Biologie; J. biol. Chemistry; J. Lab. clin. Med.; siehe auch unter V und sinngemäß unter I, III, VI, VII.

Bamann, E. (Pharmazeutische Abteilung des Chemischen Institutes der Universität Tübingen): Über die „phosphatatische" Wirkung von Hydrogelen. Angew. Chem. **52**, 186 (1939). Eine Zusammenfassung.

Beach, E. F. und *White, A.* (Laboratory of Physiological Chemistry, Yale University, School of Medicine, New Haven): Synthesis of cystine by the albino rat. J. biol. Chemistry **127**, 87 (1939).

Behrens, M. (Physiologisch-chemisches Institut der Universität Gießen): Über die Verteilung der Lipase und Arginase zwischen Zellkern und Protoplasma der Leber. Z. physiol. Chem. **258**, 27 (1939).

Felix, K. und *Zorn, K.* (Institut für vegetative Physiologie der Universität Frankfurt a. M.): Zur Spezifität der d-Aminosäureoxydase. Z. physiol. Chem. **258**, 16 (1939).

Fichtenberg, Denise-G. und *Lévy, Jeanne* (Institut de Biologie clinique, Hôpital Cochin): Sur le dosage biologique de faibles quantités de morphine. C. R. Soc. Biologie **130**, 312 (1939).

Fichtenberg, Denise-G. (ebenda): Analyse des tissues contenants de la morphine et de l'oxydimorphine. C. R. Soc. Biologie **130**, 316 (1939).

Fujita, Akiji und *Ebihara, Tsutomu* (Biochemisches Laboratorium des Kitasato-Institutes, Tokyo): Über die polarometrische Bestimmung des Vitamins C. Biochem. Z. **300**, 136 (1939).

Fujita, Akiji und *Ebihara, Tsutomu* (ebenda): Über die Verteilung des Vitamins C in tierischen und pflanzlichen Geweben. II. Biochem. Z. **300**, 143 (1939).

Kahane, E. und *Lévy, J.* (Laboratoire de Toxicologie de la Faculté de Pharmacie, Institut de Biologie clinique de l'Université de Paris, Hôpital Cochin): Biochimie de la choline et de ses dérivés. VIII. Sur la choline hydrosoluble. Méthodes expérimentales. Bull. Soc. Chim. biol. **21**, 223 (1939).

Kahane, E. und *Lévy, J.* (ebenda): Biochimie de la choline et de ses dérivés. IX. Choline hydrosoluble du sang. Bull. Soc. Chim. biol. **21**, 241 (1939).

Kahane, E. und *Lévy, J.* (ebenda): Biochimie de la choline et de ses dérivés. X. Choline hydrosoluble des organes de mammifères. Bull. Soc. Chim. biol. **21**, 250 (1939).

Kahane, E. und *Lévy, J.* (Station biologique de Roscoff et Institut de Biologie clinique de l'Université, Hôpital Cochin): Biochimie de la choline et de ses dérivés. XI. La choline hydrosoluble des Invertébrés. Étude de la Patelle. Bull. Soc. Chim. biol. **21**, 256 (1939).

Kerschbaum, E., Kleedorfer, A., Prillinger, F., Wessely, F. und *Zajic, E.* (II. Chemisches Universitätslaboratorium, Wien): Ein Beitrag zur Spezifität synthetischer Oestrogene. Naturwiss. **27**, 131 (1939).

Lipman, F. (Biological Institute Carlsberg Foundation, Copenhagen): Flavin component of the pyruvic acid oxidation system. Nature **143**, 436 (1939).

Lipman, F. (ebenda): Coupling between pyruvic acid dehydrogenation and adenylic acid phosphorylation. Nature **143**, 281 (1939).

Moewus, F. (Erlangen): Carotinoide als Sexualstoffe von Algen. Naturwiss. **27**, 7 (1939). Eine Zusammenfassung.

Nachmansohn, D. und *Lederer, E.* (Laboratoire de Physiologie générale de la Sorbonne et Laboratoire de Zoologie de l'École normale supérieure): Sur quelques propriétés chimiques de la cholinestérase. C. R. Soc. Biologie **130**, 321 (1939).

Rapp, R. (Wissenschaftliches Laboratorium der Chemischen Fabrik J. Blaes, München): Über den im Pflanzen- und Tierreich vorkommenden Hemmstoff. Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **80**, 145 (1939).

Riesser, O. (Biologisches Institut, Forschungsinstitut Frankfurt a. M.): Untersuchung über die Wirkung hoher Coffeingaben auf den Muskelstoffwechsel der weißen Ratte. Biochem. Z. **300**, 208 (1939). Die Methoden zur Bestimmung von Kreatin, Kreatinphosphorsäure, Hexosemonophosphorsäure und Milchsäure im Muskel werden eingehend erörtert und zum Teil etwas abgeändert.

Völker, O. (Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung Heidelberg, Institut für Pathologie): Zur Kenntnis des Porphyrins in Vogelfedern. Z. physiol. Chem. **258**, 1 (1939) Mikrophotographien.

Wiese, A. C. und *Johnson, B. C.* (Department of Biochemistry, College of Agriculture, University of Wisconsin, Madison): A new method for the microdetermination of manganese in biological materials. J. biol. Chemistry **127**, 203 (1939).

Yamasaki, Izue (Agrikulturchemisches Institut der Kaiserlichen Kyushu-Universität in Fukuoka, Japan): Über Flavine, die bei der Gärung von Aceton-Butylalkoholbakterien gebildet werden (Gärungsflavine). I. Mitteilung. Über Gärungsflavin aus Reis. Biochem. Z. **300**, 160 (1939).

V. Medizinisch-chemische Methoden.[1]

Andes, J. E. und *Northup, D.* (Departments of Pathology and Physiology, West Virginia University, Medical School, Morgantown): Photoelectric colorimetry. III. Quantitative determination of blood glucose, blood cholesterol, serum phosphorus, plasma proteins and urine sugar. J. Lab. clin. Med. **24**, 529 (1939).

Bomskov, Chr. und *Schneider, E.* (Chirurgische Universitätsklinik, Freiburg i. Br.): Über Beziehungen des Vitamins E zur Ovarial- und Schilddrüsenfunktion. Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **191**, 715 (1939). Eine große Anzahl von Mikrophotographien.

Dyckerhoff, H. und *Schörcher, H.* (Pathologisches Institut und Chirurgische Klinik der Universität München): Über die Beziehung zwischen den „Frühgiften" und den Komponenten des Blutgerinnungssystems. I. Mitteilung über Frühgifte. Biochem. Z. **300**, 193 (1939).

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Wien. klin. Wschr.; Wien. med. Wschr.; Klin. Wschr.; Münch. med. Wschr.; Dtsch. med. Wschr.; Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol.; alle unter IV angeführten Zeitschriften; siehe auch sinngemäß unter III, VI, VII, VIII, IX.

Erhardt, K., Kramann, H. und *Schäfer, H.* (Universitäts-Frauenklinik, Frankfurt a. M.): Vorläufige klinische Ergebnisse mit östrogenen Stilbenderivaten. Münch. med. Wschr. **86**, 261 (1939).

Gebhardt, H. (Pharmakologisches Institut der Universität München): Über das chlorogensaure Kalicoffein. Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **191**, 696 (1939). Ausarbeitung einer Coffeinbestimmung im Harn.

Jenke, M. (Medizinische Klinik der Universität Freiburg i. Br.): Bestimmung der Gallensäuren im Blut. Klin. Wschr. **18**, 317 (1939).

Koschara, W. und *Hrubesch, A.* (Physiologisch-chemisches Institut der Universität Tübingen): Uropterinausscheidung beim gesunden und beim kranken Menschen. Z. physiol. Chem. **258**, 39 (1939).

Küster, H. (Städt. Hygien. Universitäts-Institut Frankfurt a. M.): Untersuchungen mit dem Fluoreszenzmikroskop. Dtsch. med. Wschr. **65**, 92 (1939). Photographische Aufnahmen.

Looney, J. M. und *Walsh, Anna J.* (Memorial Foundation for Neuro-Endocrine Research and the Laboratories of the Worcester State Hospital, Worcester): The determination of spinal fluid protein with the photoelectric colorimeter. J. biol. Chemistry **127**, 117 (1939).

Maisin, J., Pourbaix, J. und *Rijckaert, G.* (keine Ortsangabe): Influence du propionate de testostérone sur l'évolution du cancer au benzopyrène chez la souris. C. R. Soc. Biologie **130**, 109 (1939).

Matin, Ionescu Al. und *Popescu, A.* (Laboratoire de Chimie générale, Faculté de Pharmacie de Bucarest): Sur le dosage de l'acide urique dans l'urine et dans le sang par la méthode phosphotungstique et la nouvelle méthode chromométrique. Son état et ses transformations temporaires. L'influence des agents physico-chimiques. Bull. Soc. Chim. biol. **21**, 264 (1939).

Matthes, K. und *Groß, F.* (Medizinische Universitäts-Klinik, Leipzig): Über den Nachweis von Methämoglobin und Cyanhämoglobin im strömenden Blut. Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **191**, 706 (1939).

Mayer, R. L. und *Oechslin, Ch.* (Laboratoire de recherches des usines Rhône-Poulenc): Sur une nouvelle classe de corps antibactériens: l'acide p-nitrobenzoïque et ses esters. C. R. Soc. Biologie **130**, 211 (1939).

Miller, jr., *A. T.* (The William H. Maybury Sanatorium [Detroit Municipal Tuberculosis Sanatorium], Northville): A simple and accurate hematocrit tube. J. Lab. clin. Med. **24**, 547 (1939).

Oelkers, H. A. (Pharmakologisches Institut der Universität Hamburg): Untersuchungen über den Einfluß von Arsen- und Antimonverbindungen auf den Zuckerstoffwechsel. Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **191**, 661 (1939).

Perlman, J. und *Chaikoff, J. L.* (Division of Physiology of the Medical School, University of California, Berkeley): Radioactive phosphorus as an indicator of phospholipid metabolism. V. On the mechanism of the action of choline upon the liver of the fat-fed rat. J. biol. Chemistry **127**, 211 (1939).

Todd, W. R., Vreeland, Johanna, Myers, Jane und *West, E. S.* (Department of Biochemistry, University of Oregon, Medical School, Portland): A rapid micromethod for the quantitative estimation of sugar alcohols. J. biol. Chemistry **127**, 269 (1939).

Sahyun, M. with the technical assistance of *Goodell, M.* (Biochemical Laboratory, Frederick Stearns and Co., Detroit, Mich.): The determination of aminoacids nitrogen in blood and urine. J. Lab. clin. Med. **24**, 548 (1939).

Straube, G. und *Beck, H.* (Abteilung für Berufskrankheiten am Städtischen Krankenhaus, Ludwigshafen am Rhein): Zur Frage des mikroanalytischen Bleinachweises in Körperflüssigkeiten. II. Mitteilung. Klin. Wschr. **18**, 356 (1939).

Vellard, J. K. (keine Ortsangabe): Variations *in vitro* de la résistance globulaire sous l'influence des venins de serpent. C. R. Acad. Sci. **208**, 538 (1939).

Wolff, R. (Laboratoire de Chimie médicale, Faculté de Médicine; ohne Ortsangabe): Effet de la gonadostimuline sur le magnésium sanguin. C. R. Soc. Biologie **130**, 356 (1939).

Zondek, B. u. *Marx, L.* (Laboratory of the gynaecological obstetrical Department, Rothschild-Hadassah Hospital, Jerusalem): Lipaemia and calcaemia in the cock induced by diaethylstilboestrol. Nature **143**, 378 (1939).

Zondek, B. (ebenda): Inactivation of progesterone in the organisme. Nature **143**, 282 (1939).

VI. Pharmazie, Toxikologie, forensische Chemie; verwandte Gebiete.[1]

Amelink, F. (keine Ortsangabe): Mikrochemische reactie op de Alkaloiden van *Atropa Belladonna*. Pharmac. Weekbl. **79**, 1196 (1939).

Awe, W. (Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität Göttingen): Das Verhalten einiger Alkaloide im filtrierten ultravioletten Licht bei verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen und Erfahrungen in der Auswertung von Kapillarbildern. Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **80**, 17 (1939).

Awe, W. (ebenda): Das Verhalten einiger Alkaloide im filtrierten ultravioletten Licht bei verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen und Erfahrungen in der Auswertung von Kapillarbildern. Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **80**, 51 (1939).

Derouaux, G. (Laboratoire de Pathologie médicale, Université de Liège): Étude expérimentale de l'action hémostatique de l'éphédrine et recherche du seuil de son activité. C. R. Soc. Biologie **130**, 74 (1939).

Griffon, H. und *Le Breton, R.* (Val de Grâce, Laboratoire de Chimie): Sur l'identification des empoisonnements provoqués par les dérivés barbituriques. C. R. Soc. Biologie **130**, 337 (1939).

Keeser, E. (Pharmakologisches Institut der Universität Hamburg): Über die pharmakologische Beeinflußbarkeit der Aktivität der Histaminase. Dtsch. med. Wschr. **65**, 94 (1939).

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Arch. Pharmaz. u. Ber. dtsch. pharm. Ges.; Pharmaz. Zentralhalle Deutschland; Pharmac. Weekbl.; siehe außerdem sinngemäß in den Abschnitten I, II, III, IV, V, VII, IX.

Kuhl, H. (Berlin): Die Auswertung der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Vitamine. Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **80**, 129 (1939).

Loeser, A. und *Trikojus, V. M.* (Pharmakologisches Institut der Universität Freiburg i. Br.): Zur Pharmakologie des Thyroxamins. Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **191**, 563 (1939).

Loeser, A. (ebenda): Zur Pharmakologie und Toxikologie des 4.4'-Dioxy-α,β-diäthylstilbens (Diäthylstilböstrol). Klin. Wschr. **18**, 346 (1939).

Neugebauer, H. und *Brunner, K.* (Leipzig, Wissenschaftliche Abteilung der Firma Dr. Willmar Schwabe): Zur Alkaloidbestimmung in Zubereitungen von *Berberis vulgaris* und *Berberis aquifolium*. Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **80**, 113 (1939).

Raymond, W. D. (Medical Laboratory, Dar es Salaam): The m-dinitrobenzene reaction of ouabain and its application to the examination of East African arrow-poison. Analyst **64**, 113 (1939).

Ruyssen, R. G. (Rijksuniversiteit te Gent. Laboratorium voor Artsenijbereidkunde): De dispersieproblemen in de artsenijbereidkunde. Pharmac. Weekbl. **76**, 225 (1939). Mikrophotographien.

Snyder, R. K. (keine Ortsangabe): The chemistry and pharmacology of the soluble constituents of ampul glass. J. Amer. Pharmac. Ass. **28**, 7 (1939).

VII. Pflanzenphysiologische Chemie; Agrikulturchemie; Nahrungsmittelchemie.[1]

Brooks, R. O., Taylor, St. W. und *Baker, W. S.* (Wirthmore Research Laboratory, Malden, Mass.): Determination of beta-carotene in alfalfa meals. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 104 (1939).

Christensen, B. E., Hansen, E. und *Cheldelin, V. H.* (Oregon State College, Corvallis, Ore.): Determination of ethylene in the internal atmosphere of plant tissues. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 114 (1939).

Dhar, N. R. und *Mukerji, S. K.* (Chemical Laboratory, Allahabad, University): Denitrification in sunlight and its retardation. Part IV. J. Indian chem. Soc. **15**, 583 (1938).

Grossfeld, J. und *Timme, H.* (Preußische Landesanstalt für Lebensmittel-, Arzneimittel- und gerichtliche Chemie in Berlin-Charlottenburg): Eine neue Kennzahl für Olivenöl. Z. Unters. Lebensmittel **77**, 249 (1939). **Die Endmengen sind sehr gering.**

Pauli, W. (Chemische Abteilung des Reichsgesundheitsamtes): Über den Methylalkoholgehalt von Tabaken und Tabakrippen. Z. Unters. Lebensmittel **77**, 272 (1939).

Rosca-Tabar, R. und *Constea, F.* (Hygienisches Institut der Universität Cluj, Rumänien): Konduktometrische Mikrobestimmung von Nikotin in Tabakdestillaten. Z. Unters. Lebensmittel **77**, 283 (1939).

[1] *Durchgesehen wurden vor allem:* Angew. Chem.; Chemiker-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; Z. analyt. Chem., Analyst; Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed.; Chem. Weekbl.; Z. Unters. Lebensmittel; siehe auch sinngemäß in den Abschnitten II, III, IV, VI.

Strong, T. H. und *Trumble, H. C.* (Waite Agricultural Research Institute Adelaide): Excretion of nitrogen by leguminous plants. Nature **143**, 286 (1939).

Valentin, H. (Königsberg i. Pr.): Über eine einfache Coffeinreaktion in Kaffee- und Teeaufgüssen. Z. Unters. Lebensmittel **77**, 248 (1939).

VIII. Angewandte Chemie (technische Chemie, Mineralchemie usw.).[1]

Beyer, K. (Pharmakologisches Institut der Universität Würzburg): Ein neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Äther in der Luft. Biochem. Z. **300**, 113 (1939). Apparatur.

Samec, M. und *Blinc, M.* (keine Ortsangabe): Die neueren Ergebnisse der Stärkeforschung. II. Kolloid-Beih. **49**, 75 (1939). Einige Untersuchungen liegen im Mikrogebiet.

Somiya, Takayuki und *Yamane, Tokuzi* (Institute of Techno-Analytical Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo, Imperial University): Micro-determination of iron in metals and salts by photometric titration. J. Soc. chem. Ind. Japan **41**, 422 B (1938).

Török, T. (Medizinisch-chemisches Institut der Universität Debrecen, Ungarn): Einige flammenspektralanalytische Beobachtungen. Z. analyt. Chem. **116**, 29 (1939).

IX. Apparative Behelfe.[2]

Bell, D. J. und *Harrison, K.* (The Biochemical Laboratory, Cambridge): A micro-method for the determination of the *iso*-propylidenegroup in sugar derivatives. J. chem. Soc. London **1939**, 350. Beschreibung einer Apparatur.

Beyer, K. (Pharmakologisches Institut der Universität Würzburg): Ein neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Äther in Luft. Biochem. Z. **300**, 113 (1939). Apparatur.

Mellon, M. G. (Purdue University, Lafayette, Ind.): Present status of colorimetry. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 80 (1939).

Miller, jr., *A. T.* (The William H. Maybury Sanatorium [Detroit Municipal Tuberculosis Sanatorium], Northville): A simple and accurate hematocrite tube. J. Lab. clin. Med. **24**, 547 (1939).

Schneider, F. und *Foulke, D. G.* (Trinity College, Hartford, Conn., and School of Chemistry, Rutgers University, New Brunswick, N. Y.): Microtechnique of organic qualitative analysis. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 111 (1939).

Szép, E. und *Cieleszky, W.* (Gerichtlich-chemisches Laboratorium des Medizinisch-chemischen Institutes der Universität Debrecen, Ungarn): Einfache Apparatur zur Bestimmung von Arsenspuren auch in Anwesenheit von Antimon. Z. analyt. Chem. **116**, 34 (1939).

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Angew. Chem.; Chemiker-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; Z. analyt. Chem.; Analyst; Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed.; Chem. Weekbl.; J. Soc. chem. Ind. Japan; siehe auch sinngemäß in allen bisher angeführten Abschnitten (ausgenommen V, VI) und in Abschnitt IX.

[2] *Durchgesehen werden vor allem:* Angew. Chem.; Chemiker-Ztg.; Z. analyt. Chem.; Analyst; Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed.; J. Lab. clin. Med.; siehe auch sinngemäß in allen angeführten Abschnitten.

Buchbesprechungen.[1]

Richard Berg: **Die analytische Verwendung von o-Oxychinolin („Oxin") und seiner Derivate.** Zweite, umgearbeitete und erweiterte Auflage von Das o-Oxychinolin („Oxin"). (34. Band der Sammlung „Die chemische Analyse".) Mit 2 Abb. und 9 Tab. XI und 114 S. Stuttgart: F. Enke. 1938. RM 11,—; geb. RM 12,40.

Von den organischen Reagenzien, die in der quantitativen Analyse verwendet werden, hat weitaus das o-Oxychinolin („Oxin") die größte Verbreitung gefunden. Es beruht dies auf der Eigenschaft des Oxins, mit einer großen Zahl von Elementen meist kristalline Niederschläge von hohem Molekulargewicht und stöchiometrisch richtiger Zusammensetzung zu geben, die ausgezeichnet filtrier-, auswaschbar und trocknungsfähig sind. Durch Änderung des p_H oder Maskierung mancher Elemente sind nichtsdestoweniger zahlreiche Trennungen möglich. Nicht nur gravimetrische, sondern auch maßanalytische und teilweise kolorimetrische bzw. nephelometrische Bestimmungen sind ausführbar. Eine erhebliche Zahl der in dem vorliegenden Werk behandelten Verfahren hat *R. Berg*, der ja der Begründer,[2] noch mehr aber der unermüdliche Erforscher und „Pionier" der Oxinmethoden ist, selbst aufgefunden und bearbeitet.

Eine nicht weniger wichtige Aufgabe als in der Makroanalyse erfüllen die Oxinmethoden jedoch vor allem in der Mikroanalyse. Der Referent steht nicht an festzustellen, daß der heutige Stand der Mikrogravimetrie nicht zuletzt auf die Einführung des Oxins zurückzuführen ist, wofür die Mikrochemiker *R. Berg* zu Dank verpflichtet sind.

Das Werk ist nunmehr nach drei Jahren in zweiter Auflage unter abgeändertem Titel erschienen und hat eine Erweiterung um rund 20 Seiten erfahren. Dies allein schon weist darauf hin, daß in der Zwischenzeit viel neues Material hinzugekommen ist. In der Tat wurde die Zahl der Bestimmungs- und Trennungsmethoden vermehrt und insbesondere fanden solche Verfahren Berücksichtigung, die bei der Analyse von technischen Produkten, Mineralien, Gesteinen, Legierungen usw. von Wert sind. Auch einige Seiten über die Bestimmung des Oxins in Arzneizubereitungen, neben Phenacetin, Pyramidon, Hexamethylentetramin, in Salben und Suppositorien, sind eingefügt worden. Es besteht kein Zweifel, daß eine dritte Auflage abermals

[1] Da die Zeitschrift „Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta" vornehmlich zur Veröffentlichung von Originalarbeiten bestimmt und auch für diese eine knappe Darstellung erforderlich ist, um eine möglichst schnelle Publikation zu gewährleisten, können nur solche Bücher besprochen werden, deren Inhalt für die Mikrochemie von Interesse ist.

[2] Die erste Bestimmungsmethode mit Hilfe von Oxin (Al) wurde allerdings gleichzeitig mit *R. Berg* auch von *F. L. Hahn* und *K. Vieweg* ausgearbeitet.

eine Bereicherung durch wichtige neue Verfahren aufweisen wird, denn die Anwendungsmöglichkeiten des Oxins sind noch keineswegs ausgeschöpft.

Die drucktechnische Ausstattung des Buches ist die gewohnt gute und sorgfältige, welche die von *W. Böttger* herausgegebene Sammlung „Die chemische Analyse" auszeichnet. Das Werk erfüllt eine solche Notwendigkeit in der analytisch-chemischen Literatur, daß es aus dieser nicht mehr fortzudenken ist.

F. Hecht-Wien.

Gmelins **Handbuch der anorganischen Chemie.** 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Berlin: Verlag Chemie. 1938[1].

Systemnummer 22: Kalium; Lieferung 6. Mit 47 Abb. 156 S. RM 29,—; Lieferung 7. Mit 2 Abb. 108 S. RM 22,—.

Von den vorliegenden beiden Lieferungen behandelt Nr. 6 die Systeme von Kalium- und Lithiumsalzen und die Doppelsalze beider Elemente, sodann die Legierungen des Kaliums und Natriums, die Systeme von Kalium- und Natriumsalzen und die Doppelsalze. In Lieferung Nr. 7 wird die technische Darstellung der Kalisalze besprochen, und zwar zunächst die Gewinnung aus Kalirohsalzen, hierauf die Gewinnung aus anderen kalihaltigen Stoffen (wie z. B. aus Feldspaten, Glimmern, Zementstaub, Hochofenstaub, Tangen und anderen organischen Rohstoffen sowie aus natürlichen Laugen).

Systemnummer 25: Caesium (mit einem Anhang über Ekacaesium); Lieferung 2. Mit 5 Abb. 164 S. RM 29,—.

Die Bearbeitung des Elementes Caesium ist mit dieser Lieferung abgeschlossen. Sie enthält die Verbindungen des Caesiums mit Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, den Halogenen, Schwefel, Selen, Tellur, Bor, Kohlenstoff, Silicium, Phosphor, Arsen, Antimon, Wismut, Lithium, Natrium, Ammonium und Rubidium. Dabei nimmt naturgemäß die Besprechung der Caesium-Halogen-Verbindungen einen besonders breiten Raum ein. Den Abschluß bildet das äußerst interessante Kapitel über alle Versuche, Ekacaesium nachzuweisen oder seine physikalischen Eigenschaften durch Extrapolation vorauszusagen.

Systemnummer 39: Seltene Erden; Lieferung 1. Mit 7 Abb. 122 S. RM 19,—.

Dieses besonders interessante Heft bringt nach einem geschichtlichen Überblick über die Entdeckungen und Forschungen auf dem Gebiete der seltenen Erden die Daten über deren außerirdisches und irdisches Vorkommen. Besonders wichtig und inhaltsreich sind die Kapitel über die Geochemie und die Mineralien der seltenen Erden. Vor allem dieser letzteren Zusammenstellung ist in der modernen Literatur nicht vieles von gleicher Vollständigkeit gegenüberzustellen. Es wird auch das Vorkommen der seltenen Erden in den radioaktiven Mineralien, die ja bekanntlich weitgehend für die geologische Zeitmessung herangezogen werden, erörtert. Eine topographische Übersicht über die wichtigsten Fundstätten der seltenen Erden auf unserem Planeten bildet den Abschluß der vorliegenden Lieferung.

Systemnummer 64: Rhodium. Mit 5 Abb. 153 S. RM 27,—.

Das vorliegende Heft stellt die fast vollständige Monographie des Rhodiums dar. Es werden die physikalischen Eigenschaften des Rhodiums, das elektrochemische und chemische Verhalten sowie die Verbindungen mit den anderen

[1] Vgl. jedoch S. 364, Systemnummer 66; Osmium: Erscheinungsjahr 1939.

Elementen (darunter sehr viele Komplexsalze) besprochen, hingegen finden sich die geschichtlichen Daten, das Vorkommen des Rhodiums und die Darstellung des Metalls unter „Platin", Systemnummer 68, Teil A. Im Zusammenhang mit Platin sollen auch die Analysenmethoden und die Legierungen beschrieben werden.

Systemnummer 66: Osmium (mit einem Anhang über Ekaosmium). 100 S. 1939. RM 19,—.

Die geschichtlichen Daten, das Vorkommen von Osmium und die Darstellung des Metalls werden (ebenso wie bei Rhodium) unter „Platin", Systemnummer 68, Teil A, behandelt. Auch die analytischen Verfahren und die Legierungen sollen im Zusammenhang mit den anderen Platinmetallen besprochen werden. Ansonsten bietet auch dieses Heft eine vollständige Monographie der darin besprochenen Elemente. Es enthält demnach, analog dem Heft über das Rhodium, die physikalischen Eigenschaften, das elektrochemische und chemische Verhalten des Elementes sowie alle Verbindungen des Osmiums. Das Heft bringt ferner auf den letzten drei Seiten eine Zusammenstellung alles dessen, was über die bisher aufgefundenen zwei Isotope vom Elementtypus EkaOs zu dem Zeitpunkt, bis zu dem die Literatur berücksichtigt wurde, bekannt war. Diese Isotope bilden sich bei der Beschießung von Uran mit Neutronen aus primär entstandenen, jedoch instabilen Uranisotopen durch weiteren spontanen Zerfall. Als Element mit der Ordnungszahl 94 gehört das Ekaosmium zu den sogenannten „Transuranen". Dementsprechend ist die seinerzeitige Entdeckung des Ekaosmiums bereits bei den Transuranen („Uran", Systemnummer 55, S. 276) abgehandelt worden.

F. Hecht-Wien.

Karl A. Hofmann und *Ulrich R. Hofmann:* **Anorganische Chemie.** 8. Aufl. Mit 95 Abb. und 7 farbigen Spektraltafeln. XVI und 796 S. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn. 1939. RM 19,—; geb. RM 22,—.

Die vorliegende 8. Auflage des bewährten anorganischen Lehrbuches hat im wesentlichen den Umfang und die Anordnung der 7. Auflage beibehalten. Nur die Schlußkapitel über das periodische System, chemische Bindung, Bau der Kristalle und Molekule sowie den Atomkern und das Wesen der Materie wurden völlig neu bearbeitet. Es wird beispielsweise die künstliche Radioaktivität besprochen. Diese Abschnitte wurden entsprechend dem Interesse, das jeder Chemiker derartig aktuellen Forschungen entgegenbringt, ausführlicher behandelt als in der letzten Auflage. Das Kapitel über Schieß- und Sprengstoffe wurde knapper gefaßt. Die Verfasser begnügen sich damit, die Grundelemente dieses Fachgebietes darzulegen, und es ginge wohl auch über den Rahmen eines anorganischen Lehrbuches hinaus, wollte man den Stoff erschöpfend behandeln. Zu einem tiefer gehenden Studium werden Spezialwerke angegeben. Der übrige Inhalt konnte durch kleine Änderungen nach modernsten Gesichtspunkten verbessert werden. Das Buch ist durch seine ausführliche Darstellungsweise und die eingehende Erörterung derjenigen Kapitel der physikalischen Chemie, die zum Verstandnis der Vorgange und Erscheinungen in der anorganischen Chemie nötig sind, ein äußerst empfehlenswertes Lehrbuch für den Studenten. Die Kürze der Darstellung geht ja leider bei manchen Autoren oft auf Kosten der Verstandlichkeit, doch hat man bei dem vorliegenden Werk mit 796 Seiten (gegenüber der letzten Auflage mit 784 Seiten) nicht an Raum gespart. Darüber hinaus stellt das Buch durch Berücksichtigung der neuesten Errungenschaften der praparativen und physi-

kalischen Chemie ein Nachschlagewerk für den Berufstätigen dar, der sich in kurzer Zeit über die Fortschritte der anorganischen Chemie orientieren will.
E. Kroupa-Wien.

Jahrbuch des deutschen Chemiewerkers 1939. Mit zahlreichen Abbildungen. 236 S. Berlin: Verlag der Deutschen Arbeitsfront G. m. b. H. 1939. RM 0,90.

Der zweite Jahrgang dieses preiswerten Büchleins in Taschenformat bringt eine solche Fülle von Aufsätzen über die verschiedensten modernen Gebiete der Chemie, daß man es in der Tat in die Hand jedes wahrhaft mit seinem Berufe verbundenen Chemiewerkers und Chemotechnikers wünschen möchte. Aus dem reichen Inhalt seien nur folgende Aufsätze herausgegriffen: die Chemie in der Weltgeschichte, die neuen Werkstoffe in der Wirtschaft, Buna, Fett aus Kohle, Öl aus Kohle, künstliche Wolle aus Kasein, ferner mehrere medizinische Artikel über Berufserkrankungen des Chemiearbeiters und ihre Verhütung, deutsche Arzneimittel, Vitamine und Hormone, Radioaktivität. Einige der Aufsätze bieten sicherlich auch dem hochschulmäßig ausgebildeten Chemiker eine anregende Übersicht über bestimmte Teilgebiete der Chemie, die ihm vielleicht infolge seiner speziellen Tätigkeit ferner liegen. Beispielsweise erfordert der Artikel über die modernen Meß- und Untersuchungsmethoden der Chemie eine Wissensgrundlage, die wohl nur die Hochschule im dazu notwendigen Umfange zu bieten vermag. Dies geht auch aus dem in diesem Aufsatz angeführten Fachschrifttum hervor. Der Referent betrachtet jedoch die Aufnahme solcher etwas schwieriger zu verstehender Artikel eher als Vorteil denn als Nachteil, da dadurch nicht nur der Leserkreis erweitert, sondern vielleicht auch der eine oder andere fachlich hervorragende Chemolaborant die Anregung zum eingehenden Studium unserer Wissenschaft und zur weitergehenden Ausbildung in ihr findet.

Von den künftigen Jahrgängen des Werkchens, das ja nicht alle Teilgebiete der Chemie gleichzeitig behandeln kann, darf wohl u. a. auch eine ausführlichere Besprechung mikrochemischer Untersuchungsmethoden erwartet werden, um auch diese Verfahren dem Verständnis der Chemiefachwerker näherzubringen.
F. Hecht-Wien.

Franz Krczil: **Aktive Tonerde, ihre Herstellung und Anwendung.** (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Neue Folge, H. 41.) Mit 25 Abb. u. 29 Tab. 274 S. Stuttgart: F. Enke. 1938. RM 21,80.

In der Einleitung des Buches wird die Mineralchemie der Tonerde in knapper, zweckdienlicher Weise besprochen. Sinngemäß gliedert sich das Werk in drei Teile: Herstellung, Eigenschaften, Anwendung der aktiven Tonerde.

Herstellung: Der Verfasser knüpft an die Besprechung der naturaktiven Mineralien der Bauxitgruppe und deren Entstehung sofort die einfachste Art der Gewinnung aktiver Tonerde, die Veredelung der Bauxite. In der Folge werden alle möglichen Darstellungsweisen der aktiven Tonerde so durchbesprochen, daß gleichsam ein geschichtlicher Überblick über das Werden der Darstellungsarten gegeben wird, wobei schon Richtlinien für den Anfall einer für einen bestimmten Zweck geeigneten aktiven Tonerde aufscheinen.

Eigenschaften: Wieder geht der Verfasser von den Bauxiten aus und verweist eingangs auf die Tatsache, daß die analytische Zusammensetzung dieser naturaktiven Tonerde kein Maß für deren Aktivität ist, was füglich für die technisch dargestellten aktiven Tonerden gilt. Sehr ausführlich bespricht

Krczil weiter die physikalischen Eigenschaften der aktiven Tonerde unter besonderer Würdigung der adsorptiven Eigenschaften. Dabei geht *Krczil* von der Adsorptionsisotherme und deren Darstellung im Diagramm aus. Hier soll auf die von *Krczil* und *Wejroch* beobachtete Gesetzmäßigkeit hingewiesen werden, nach der die „Festhaltungskurven von einem bestimmten Punkt ab von der Anfangsbeladung des Tonerdegels unabhängig sind". Dieser zweite Teil des Werkes (über die Eigenschaften der aktiven Tonerde) besitzt nach Ansicht des Referenten den anziehendsten Inhalt, da der Verfasser darin auf eine große Zahl eigener Beobachtungen verweist, von denen insbesondere die Beobachtungen über die Benetzungswärme hervorgehoben sein sollen. *Krczil* hat zur Untersuchung der Benetzungswärme ein besonderes Kalorimeter in Vorschlag gebracht.) Begrüßenswert wäre gewesen, wenn der Verfasser einige *Debye*gramme von verschiedenen und verschieden aktivierten Tonerden mitgeteilt hätte.

Anwendung: Der Verfasser behandelt ausführlich die technische Adsorption von Gasen und Dämpfen durch aktive Tonerde; sehr wichtig ist dabei — wie schon früher gezeigt wurde — die Vorbehandlung der Tonerde und deren Vermischung mit anderen aktiven Körpern (Kohle, Bleicherde). Der Adsorption aus Lösungen ist ein großer Abschnitt gewidmet, ob es sich nun um Reinigung oder Gewinnung handelt. Im Absatz „Stoffanreicherung" (S. 214) beschreibt *Krczil* kurz die Verwendung von Tonerdegel als „Spurenfänger". Über dieses Kapitel hätten Analytiker — insbesondere Mikroanalytiker — und Aufbereitungsleute von dem berufenen Autor gern mehr gelesen.

Das Buch ist eine sehr wertvolle Neuerscheinung, die zumindest alle technischen Fragen über aktive Tonerde beantwortet. Damit und an Hand des vorbildlichen Literatur- und Patentnachweises ist von *Krczil* wieder ein Wegweiser zum Studium der Aktivstoffe gegeben worden.

F. Schwarz-Leoben.

Albin Kurtenacker: **Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels.** (38. Band der Sammlung „Die chemische Analyse".) Mit 8 Abb. IX und 216 S. Stuttgart: F. Enke. 1938. RM 18,—; geb. RM 19,60.

Der Verfasser hat sich der mühevollen Aufgabe unterzogen, das zwar ausgedehnte, aber nicht sehr übersichtliche Schrifttum über dieses wichtige Gebiet der analytischen Chemie zu ordnen und dem Benützer des Buches die Möglichkeit zu geben, ohne langwieriges Literaturstudium die jeweils passende Methode ausfindig zu machen. Ein besonderer Vorzug des Werkes ist der, daß eine ganze Reihe der darin enthaltenen Verfahren vom Verfasser und seinen Schülern selbst einer gründlichen Überprüfung unterzogen worden ist, so daß es sich nicht um eine bloß kompilatorische Zusammenstellung handelt. Demgemäß sind die einzelnen Methoden verschieden ausführlich behandelt, bzw. wenn ihre Bedeutung gering ist, nur kurz erwähnt.

Nach der Gliederung des Stoffes werden zunächst Sulfation, Schwefelsäure und Schwefeltrioxyd besprochen. Auf den qualitativen Nachweis folgen jeweils die quantitativen Bestimmungsmethoden, wobei gewichtsanalytische, maßanalytische, gasvolumetrische, kolorimetrische, nephelometrische, densimetrische, kalorimetrische Verfahren, aber auch Messung der elektrischen Leitfähigkeit Erwähnung finden. Es schließt an ein Abschnitt über Sulfition, Bisulfition, schweflige Säure, Schwefeldioxyd. Hier werden auch verschiedene Trennungsmethoden behandelt. Die nächsten Kapitel sind in ähnlicher Anordnung der Thioschwefelsäure und dem Thiosulfation, sodann den Polythionsäuren und Polythionaten, hierauf der Dithionsäure und dem

Dithionation, weiters der unterschwefligen Säure (bzw. Hyposulfition) und der Sulfoxylsäure (bzw. ihren Verbindungen), ferner der Perschwefelsäure und dem Persulfation und schließlich der Sulfomonopersäure gewidmet. Auch hier ist eine Anzahl von Trennungsverfahren angegeben. Soweit es sich um Bestimmungsmethoden von Schwefelwasserstoff und Sulfidion in Gemischen mit Sauerstoffsäuren des Schwefels (oder deren Verbindungen) handelt, finden auch diese Berücksichtigung. Für den Mikrochemiker sind einige Mikromethoden von Bedeutung.

Das vorliegende Buch kann mit Recht vollstes Interesse der analytischen Chemiker beanspruchen. *F. Hecht*-Wien.

Wilhelm Prodinger: **Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse.** (37. Band der Sammlung „Die chemische Analyse".) 2., umgearbeitete und erweiterte Auflage. Mit 4 Abb. und 5 Tab. XVI und 204 S. Stuttgart: F. Enke. 1939. RM 17,—; geb. RM 18,80.

Der diesem Werk von vielen Seiten vorausgesagte Erfolg ist nicht ausgeblieben, da das darin behandelte Teilgebiet der analytischen Chemie sich in fortschreitender Entwicklung befindet und steigendem Interesse begegnet. Es sind denn auch nicht einmal zwei Jahre vergangen, bis die erste Auflage vergriffen war. Die vorliegende zweite Auflage ist um ein volles Viertel (40 Seiten) des Umfanges der früheren gewachsen, wobei auch einige Reagenzien neu aufgenommen worden sind.

Die Einteilung des Stoffes ist den bewährten Richtlinien bei der ersten Auflage treugeblieben. In einem allgemeinen Teil werden zunächst die verschiedenen Typen von Reagenzien besprochen, während der hierauf folgende, umfangreiche spezielle Teil die einzelnen Bestimmungsmethoden und ihre Ausführung bringt. Besonders hervorzuheben ist die starke Berücksichtigung mikroanalytischer Verfahren, wobei der Verfasser besonders eingehend auf seine eigene praktische Erfahrung zurückgreift. Wesentliche Vermehrung haben die Abschnitte über die Bestimmungs- und Trennungsmethoden mittels Thionalid und ebenso diejenigen mit Verwendung von Dithizon gefunden. Neu aufgenommen wurden die Reagenzien Phenylarsinsäure, Thioharnstoff, Dimethylglyoxim und Nitron, welch letzteres sich auch zur Bestimmung von Rhenium eignet. Das Dimethylglyoxim findet Anwendung nicht nur bei der klassischen Nickelbestimmung, die ja jedem Chemiker geläufig ist, sondern ermöglicht auch eine Bestimmung des Palladiums neben Kupfer und Eisen, bzw. die Trennung und aufeinanderfolgende Bestimmung von Palladium und Nickel.

Die Bestimmungsmethoden mit Hilfe des o-Oxychinolins sind bekanntlich einem besonderen Band[1] der Sammlung „Die chemische Analyse" vorbehalten geblieben, was in der Bedeutung, die dieses Reagens in den letzten Jahren gewonnen hat, sicherlich seine Rechtfertigung findet. In dem Buch *Prodingers* sind infolgedessen die Oxinverfahren nicht berücksichtigt.

Abgesehen von dem sauberen Druck des Buches sind die äußerst übersichtliche Gliederung des Stoffes und die große Sachkenntnis hervorzuheben, mit der der Verfasser die schwierige Materie gemeistert hat und die an vielen Stellen seine praktische Vertrautheit mit dieser erkennen läßt. Es besteht kein Zweifel, daß das vorliegende Werk geeignet ist, viele Analytiker zur Verwendung organischer Reagenzien zu veranlassen, und daß der Fortschritt der Wissenschaft auf diesem Gebiet noch manche weitere Auflage notwendig machen wird. *F. Hecht*-Wien.

[1] Vgl. dessen Besprechung (S. 362).

Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe. Eine Sammlung von zusammenfassenden Berichten. Herausgegeben von *L. Zechmeister* unter Mitwirkung von *A. Butenandt, F. Kögl, W. N. Haworth, E. Späth*. Erster Band. Bearbeitet von *H. Bredereck, H. v. Euler, J. M. Heilbron, T. P. Hilditch, O. Kratky, H. Mark, F. Schlenk, F. S. Spring, A. Stoll, E. Wiedemann, G. Zemplén*. Mit 41 Abb. VI und 370 S. Wien: Julius Springer. 1938. RM 28,—.

Die neuere Periode in der Erforschung organischer Naturstoffe ist ausgezeichnet durch eine ungeheure Intensivierung der Arbeit auf den jeweils aktuellsten Gebieten, eine damit naturgemäß verbundene Spezialisierung der Forschung und die großen Erfolge, die vielfach in kurzen Zeiträumen zu verzeichnen sind. Letztere lassen es als unbedingte Notwendigkeit erscheinen, daß jeder Fachgenosse und darüber hinaus die wissenschaftlich Interessierten der unmittelbaren Nachbargebiete diesen ungeheuren Fortschritten zu folgen versuchen. Durch Lektüre der Originalarbeiten ist dies heute wohl nur in ganz vereinzelten Fällen möglich, soweit es sich nicht um das eigene Arbeitsgebiet handelt. Handbücher und große Monographien vermögen nicht mit hinreichender Schnelligkeit dem Flusse der Entwicklung zu folgen. So füllt die mit dem vorliegenden ersten Bande begonnene Sammlung von Fortschrittsberichten auf dem Gebiete der organischen Naturstofforschung wahrhaft eine fühlbare Lücke in der sonst so gut organisierten deutschsprachigen Berichterstattung über die aktuellste Weiterentwicklung der Chemie aus. Die Namen der Herausgeber bürgen an sich für die richtige Auswahl der Beiträge durch Heranziehung erster deutscher und ausländischer Forscher. Beachtet man die obenstehende Liste der Bearbeiter des ersten Bandes, so sieht man bestätigt, daß die einzelnen Kapitel von hervorragend berufenen Forschern bearbeitet sind. Dieser erste Band bringt monographieartige Berichte über die aktuellste Entwicklung und den Stand der Forschung auf folgenden Spezialgebieten: Neuere Richtungen der Glykosidsynthese, die Glyceridkomponenten vegetabilischer Fette, neueste Fortschritte der Sterinchemie, Cozymase, Nucleinsäuren, Chlorophyll, Anwendung physikalischer Methoden zur Erforschung von Naturstoffen, Form und Größe dispergierter Moleküle, Röntgenographie. Zwei der Beiträge sind in englischer, die anderen in deutscher Sprache verfaßt. Das Buch ist keine leichte Lektüre, es erfordert ernstes Studium; dann aber gewährt jedes Kapitel einen außerordentlich befriedigenden und wohlgeordneten Überblick über eines der erwähnten Spezialgebiete organisch-chemischer Forschung, wie er eben nur von einem wirklich zugleich in und über dem Sachgebiet stehenden Bearbeiter vermittelt werden kann. Jede handbuchartige Trockenheit der Darstellung ist vermieden. Und doch bieten die Berichte auch dem spezialisierten Forscher ungeheuer wertvolles Material in der Angabe der gesamten neuen Literatur, die am Ende jedes Kapitels zusammengestellt ist. Der Umfang dieser Berichterstattung mag nur dadurch angedeutet werden, daß das Buch erheblich mehr als 1000 Literaturhinweise enthält, die zu einem großen Teil sich auf je mehrere Einzelarbeiten beziehen. Das Buch ist für jeden Chemiker von Interesse, der sein Wissen über bedeutende Fortschritte seines Fachgebietes auf dem Laufenden erhalten will. Die Mikrochemie ist — wie stets bei der Bearbeitung kostbarer und schwer zugänglicher Naturprodukte — so vielfältig an den geschilderten Erfolgen beteiligt, daß auf Einzelhinweise dieses Zusammenhanges verzichtet werden soll. Mit gespanntem Interesse darf man der Fortführung der so glücklich begonnenen Berichtserie entgegensehen. *R. Dworzak*-Wien.

Autorenverzeichnis.

Adams, J. I., A. A. Benedetti-Pichler and *J. T. Bryant.* Confirmatory Tests for Lithium, Sodium, Potassium, Cesium, Strontium, and Lead. S. 29.

Ajtai, M., s. *Szebellédy, L.* S. 72, 75, 87.

de Almeida, A. G. Theoretisches zur Farbanalyse. S. 1.

de Almeida, A. G. Experimentelle Grundlage zur Bestimmung des Wasserstoffions durch Farbanalyse. S. 9.

Ballczo, H. Über eine Rührvorrichtung für mikroanalytische Zwecke. S. 248.

Ballczo, H. Ein praktischer Behelf zum Auswaschen von Niederschlägen mit dem Filtrat. S. 250.

Ballczo, H. Eine Vorrichtung zum Auflösen kleiner Substanzmengen in der Hitze bei gegebenem Volumen. S. 252.

Ballczo, H., s. *Dworzak, R.* S. 322.

Baró Graf, J. C., s. *Martini, A.* S. 233.

Belcher, J. E. and *G. Y. Williams.* A Course of Qualitative Analysis Based on Macro and Semi-Micro Methods. (Besprechung.) S. 304.

Benedetti-Pichler, A. A., s. *Adams, J. I.* S. 29.

Berg, R. Die analytische Verwendung von o-Oxychinolin („Oxin") und seiner Derivate. (Besprechung.) S. 362.

Berisso, B. Mikrochemische Erkennung der Metalle der ersten Gruppe *in situ* ohne vorherige Trennung. S. 221.

Berisso, B., s. *Martini, A.* S. 241.

Böttger, W., s. *van Nieuwenburg, C. J.* S. 217.

Bontinck, E. Gemäldeuntersuchung. Die Hepar-Probe bei der Analyse von natürlichem und künstlichem Ultramarin und anderen schwefelhaltigen Farbstoffen. S. 182.

Browning, B. L. Micro Extraction Apparatus and Separatory Funnel. S. 54.

Bryant, J. T., s. *Adams, J. I.* S. 29.

Chen-Hua Huang, s. *Frehden, O.* S. 41.

Chinoy, Jamshedji Jijibhoy. A New Colorimetric Method for the Determination of Starch Applied to Soluble Starch, Natural Starches, and Fluor. S. 132.

Cholnoky, L. v., s. *Zechmeister, L.* S. 219.

Claudatus, I. Die Mikrobestimmung des Polypeptidstickstoffs in biologischen Flüssigkeiten unter Anwendung einer automatischen Kontrolle. S. 305.

Claudatus, I. et *A. Gheorghiu.* Nouvelle microméthode pour le dosage des acides gras du sang après oxydation sulfo-iodique. S. 311.

Costeanu, N. D. Nachweis und Bestimmung des Silbers auf mikrochemischem Wege mit Hilfe von mit reduzierenden Lösungen getränktem Filtrierpapier. S. 170.

Dénes, Susanne. Jodometrische Mikro-Kaliumbestimmungen im Serum. S. 277.

Diemair, W. und *H. Fox.* Erfahrungen über die Bestimmung kleiner Arsenmengen. S. 343.

Dworzak, R. und *H. Ballczo.* Kritische Überprüfung der Kaliumbestimmung mit Dipikrylaminmagnesium. Die Mikro-Kaliumbestimmung und eine Kalium-Natrium-Trennung. S. 322.

Ehret, W. F., s. *van Straten, F. W.* S. 56.

Eigenberger, E. Dichtebestimmung in kleinen Flüssigkeitsmengen mit der Mikro-Auftriebswaage. S. 264.

Eigenberger, E. Beitrag zur Mikro-Verbrennungsanalyse leicht flüchtiger Flüssigkeiten. S. 273.

Feigl, F., s. *van Nieuwenburg, C. J.* S. 217.

Fischer, R. Eine Mikrobestimmung von Veronal in Blut und Liquor. S. 255.

Fox, H., s. *Diemair, W.* S. 343.

Frediani, H. A. and *L. Gamble.* The Microscopical Detection of Rubidium in the Presence of Cesium. S. 25.

Frehden, O. und *Chen-Hua Huang.* Die Anwendung der Tüpfelanalyse zur Untersuchung von Heilmitteln (IX). Ein neuer Nachweis von freiem Chlor und chlorhaltigen Substanzen. S. 41.

Frehden, O. und *K. Fürst.* Die Anwendung der Tüpfelanalyse zur Untersuchung von Heilmitteln (VII). Nachweis von Polyoxyverbindungen. S. 36. (VIII). Aldehydnachweis mit haltbarem Reagenspapier. S. 39.

Fürst, K., s. *Frehden, O.* S. 36, 39.

Funck, E. Eiweißbestimmung in *Melilotus albus* mit Hilfe des *Pulfrich*schen Stufenphotometers. S. 175.

Funck, E. Ein einfaches Verfahren zur Ammoniakbestimmung in Ab- und Drainagewässern. S. 349.

Gamble, L., s. *Frediani, H. A.* S. 25.

Gheorghiu, A., s. *Claudatus, I.* S. 311.

Glass, J. Eine quantitative chemische Methode zur Bestimmung des Mucin- (Schleim-) Gehaltes im Magensaft, Speichel und Sputum. S. 95.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Systemnummer 22: Kalium, Lfg. 6 und 7; Systemnummer 25: Caesium (mit einem Anhang über Ekacaesium), Lfg. 2; Systemnummer 39: Seltene Erden, Lfg. 1; Systemnummer 64: Rhodium; Systemnummer 66: Osmium (mit einem Anhang über Ekaosmium). (Besprechungen.) S. 363, 364.

Heatley, N. G. An easily made Microburette. S. 147.

Hofmann, K. A. und *U. R. Hofmann.* Anorganische Chemie. (Besprechung.) S. 364.

Hofmann, U. R., s. *Hofmann, K. A.* S. 364.

Hosse, W., s. *Schmid, L.*, S. 59.

Hynes, W. A. and *L. K. Yanowski.* Studies on the Application of Salts of Complex Cations to the Microscopic Detection of Anions. VII. Carbonatotetramminocobaltic Nitrate. S. 245.

Jahrbuch des deutschen Chemiewerkers 1939. (Besprechung.) S. 365.

Johnson, D. L. and *Ch. L. Shrewsbury.* An Improved Mercury Control for Capillary Burettes. S. 143.

Jurány, H. Mikronachweis der Salicylsäure als Silbersalicylat. S. 314.

Komarovsky, A. S., s. *van Nieuwenburg, C. J.* S. 217.

Krainick, H. G. Photometrische Mikrobestimmung des Silbers. S. 158.

Krczil, F. Aktive Tonerde, ihre Herstellung und Anwendung. (Besprechung.) S. 365

Küchler, L. und *O. G. Weller.* Zur Mikroanalyse niedrigsiedender Kohlenwasserstoffe mittels fraktionierter Desorption. S. 44.

Kurtenacker, A. Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels. (Besprechung.) S. 366.

Mahr, C. Ein neuer mikrochemischer Bleinachweis. S. 67.

Malowan, L. S. Determination of Zinc and Copper with Morpholine. S. 319.

Martini, A. Beitrag zur Mikrochemie des Yohimbins. S. 227.

Martini, A. und *J. C. Baró Graf.* Über einige mikrochemische Unterscheidungsreaktionen für Cocain, Novocain und Stovain. S. 233.

Martini, A. und *B. Berisso.* Mikrochemischer Nachweis der Blausäure in gerichts-chemischen Untersuchungen. S. 241.

Nadler, Edith. Fortlaufende Literaturübersicht über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes. S. 188, 282, 352.

Nagel, R. H. A Micro Titrimetric Dry Combustion Method for Carbon. II. A Modified Titration Vessel. S. 22.

Nath, M. C. A Note on Some Modifications of *Pregl*'s Method for the Microanalytical Determinations of Carbon and Hydrogen in the Humid Atmosphere of Summer of a Tropical Country. S. 165.

Niederl, J. B. and *V. Niederl.* Simplified Combustion Tube Filling for Micro Carbon and Hydrogen Determinations. S. 28.

Niederl, V., s. *Niederl, J. B.* S. 28.

van Nieuwenburg, C. J., W. Böttger, F. Feigl, A. S. Komarovsky, N. Strafford. Tables of Reagents for Inorganic Analysis — Tabellen der Reagenzien für anorganische Analyse — Tableaux des Réactifs pour l'Analyse minérale. (Besprechung.) S. 217.

Prodinger, W. Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse. (Besprechung.) S. 367.

Ruthardt, K., s. *Seith, W.* S. 218.

Schmid, L. und *W. Hosse.* Bestandteile der Klatschmohnblüten. S. 59.

Scholtis, K. Mikrobestimmung des Calciums in Serum und Serum-Ultrafiltraten. S. 150.

Seith, W. und *K. Ruthardt.* Chemische Spektralanalyse. (Besprechung.) S. 218.

Shrewsbury, Ch. L., s. *Johnson, D. L.* S. 143.

Strafford, N., s. *van Nieuwenburg, C. J.* S. 217.

van Straten, F. W. and *W. F. Ehret.* An Apparatus for Conducting Reactions and Extractions in Special Atmospheres. S. 56.

Szebellédy, L. und *M. Ajtai.* Die Aktivierung der katalytischen Reaktion des Vanadins mit Brenzcatechin. S. 72.

Szebellédy, L. und *M. Ajtai.* Die Aktivierung der katalytischen Reaktionen des Vanadins mit o-Oxychinolin. S. 75.

Szebellédy, L. und *M. Ajtai.* Die quantitative Bestimmung von Vanadin mittels aktivierter Katalyse. S. 87.

Weller, O. G., s. *Küchler, L.* S. 44.

Werner, A., s. *Weygand, C.* S. 177.

Weygand, C. und *A. Werner.* Beiträge zur mikroanalytischen Halogenbestimmung. S. 177.

Williams, G. Y., s. *Belcher, J. E.* S. 304.

Zambotti, V. I fondamenti chimici e chimico-fisici della microdeterminazione colorimetrica dell'acido fosforico mediante l'azzurro di molibdeno. I. Metodi di dosaggio dell'ione fosforico. S. 113.

Zechmeister, L. Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe. (Besprechung.) S. 368.

Zechmeister, L. und *L. v. Cholnoky.* Die chromatographische Adsorptionsmethode. (Besprechung.) S. 219.

Yanowski, L. K., s. *Hynes, W. A.* S. 245.

Herausgeber, Eigentümer und Verleger: Julius Springer, Wien I, Schottengasse 4. — Für den Inhalt verantwortlich: Dr. *Friedrich Hecht*, Wien IX, Währingerstraße 38. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.